



II Escola de
Combustão

22 a 26
de Junho 2009
São José dos Campos - SP

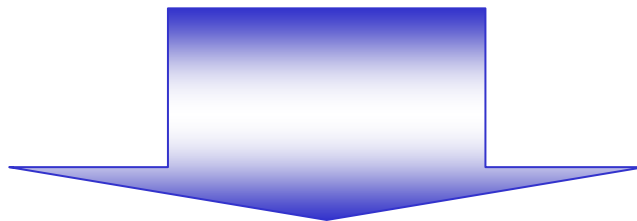
A torrefação como condicionamento da biomassa para a gaseificação

P. Rousset, J-M. Commandré



- Contexto / Problemática / histórico da torrefação/definição
- Composição da biomassa
- Os mecanismos reacionais
- Os produtos da torrefação
- friabilidade e moagem da madeira torrificada
- As tecnologias

- Contexto internacional de tensão sobre as energias fósseis,
- sensibilização às alterações climáticas ligadas à emissão de gases de efeito estufa,
- limitações dos biocombustíveis de primeira geração:
 - limitações ambientais : poluição, índice energético baixo (~1 etanol; ~2 óleos) , fatores sociais,...
 - limitação quantitativa: disponibilidade da biomassa limitada

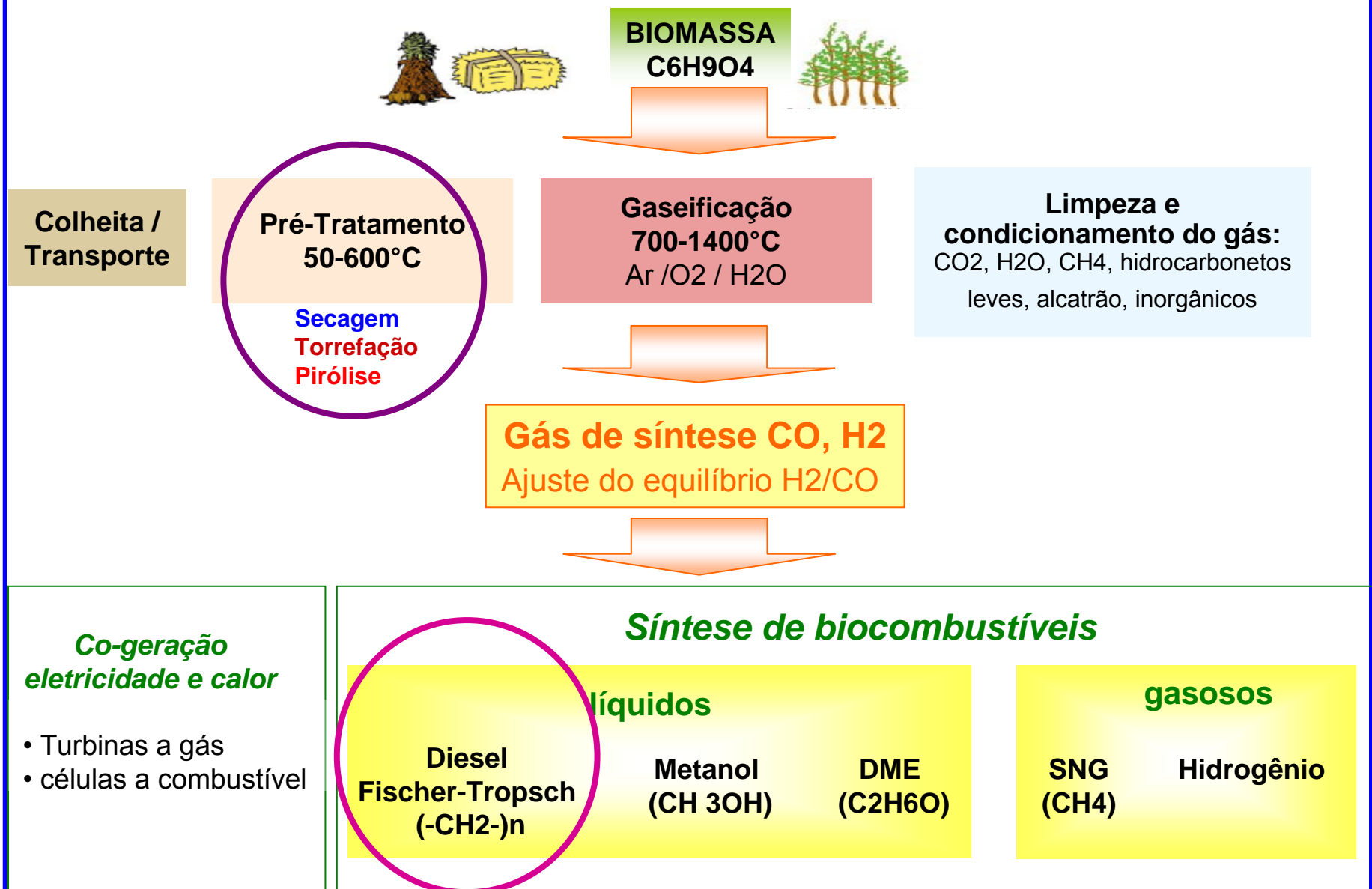


Desenvolvimento de biocombustíveis de 2ª geração

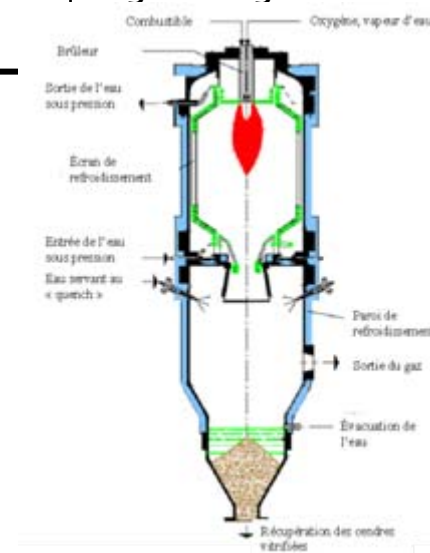
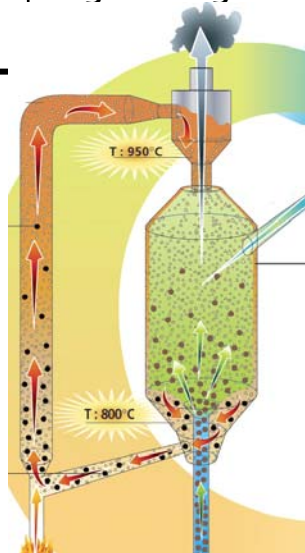
Índice energético: 3 → 5 (com energia externa).

Maximização do uso da biomassa

A via termoquímica e as finalidades



	Reator com leito fluidizado	Reator com injeção mista
Faixa de temperatura	800-1000°C	1200-1500°C
Pressão	1-20 bars	5-80 bars
Taxa de aquecimento	>500 °C.s ⁻¹	>1000 °C.s ⁻¹
granulometria	1-30 mm	<0,2 mm
Gás reativo	H ₂ O, O ₂	H ₂ O+O ₂
Tempo de permanência do sólido	Alguns minutos	Alguns segundos
Tempo de permanência do gás	Alguns segundos	Alguns segundos



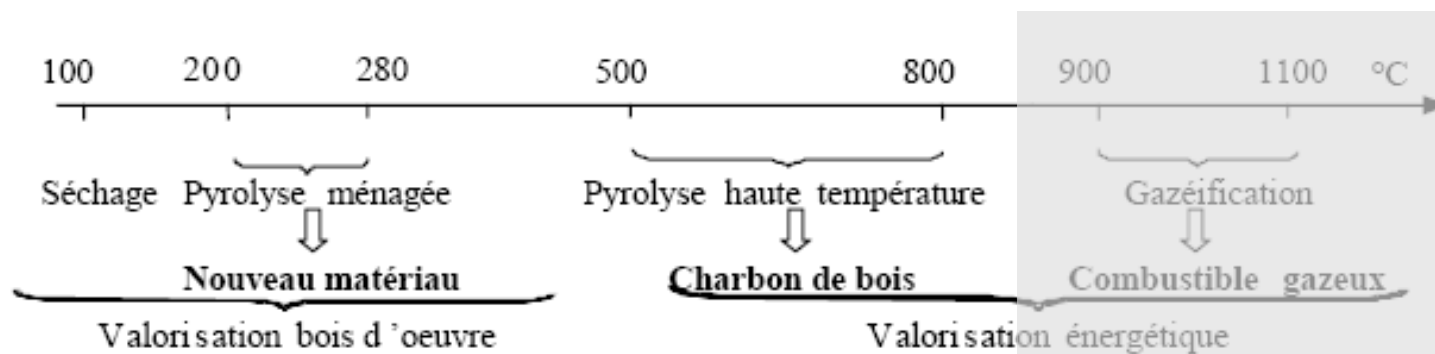
- Os reatores com injeção mista (RFE) : tecnologia promissora para a gaseificação da biomassa de grande porte
- Precisa de uma alimentação em produtos com baixa granulometria ($<0,2\text{mm}$)
- **Moer diretamente** a biomassa é **possível** mas com **gastos energéticos muito altos**

Solução possível : **a torrefação**

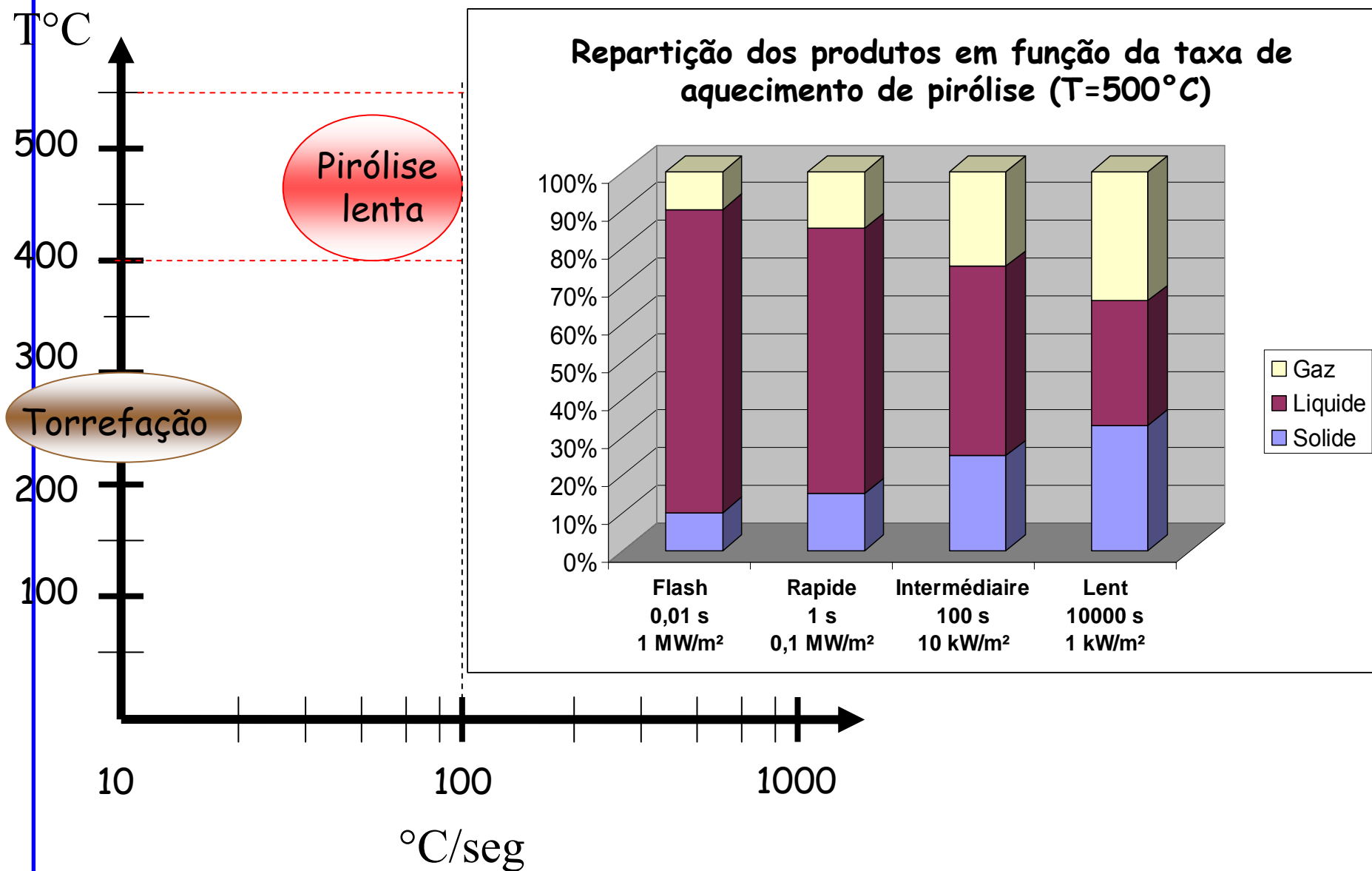
Histórico

- A torrefação não é um processo novo e já é objeto de intensas pesquisas científicas há muitas décadas.
- Inicialmente prevista para produzir um substituto ao carvão vegetal
- 1985-1990 : Pesquisas orientadas para a produção de madeira para uso na construção
- 2000-Hoje : Volta para fins energéticos

- tratamento térmico se efetua em um intervalo de temperatura entre 200 e 300°C sem O₂
- Madeira torrificada = produto intermediário entre a madeira seca e o carvão



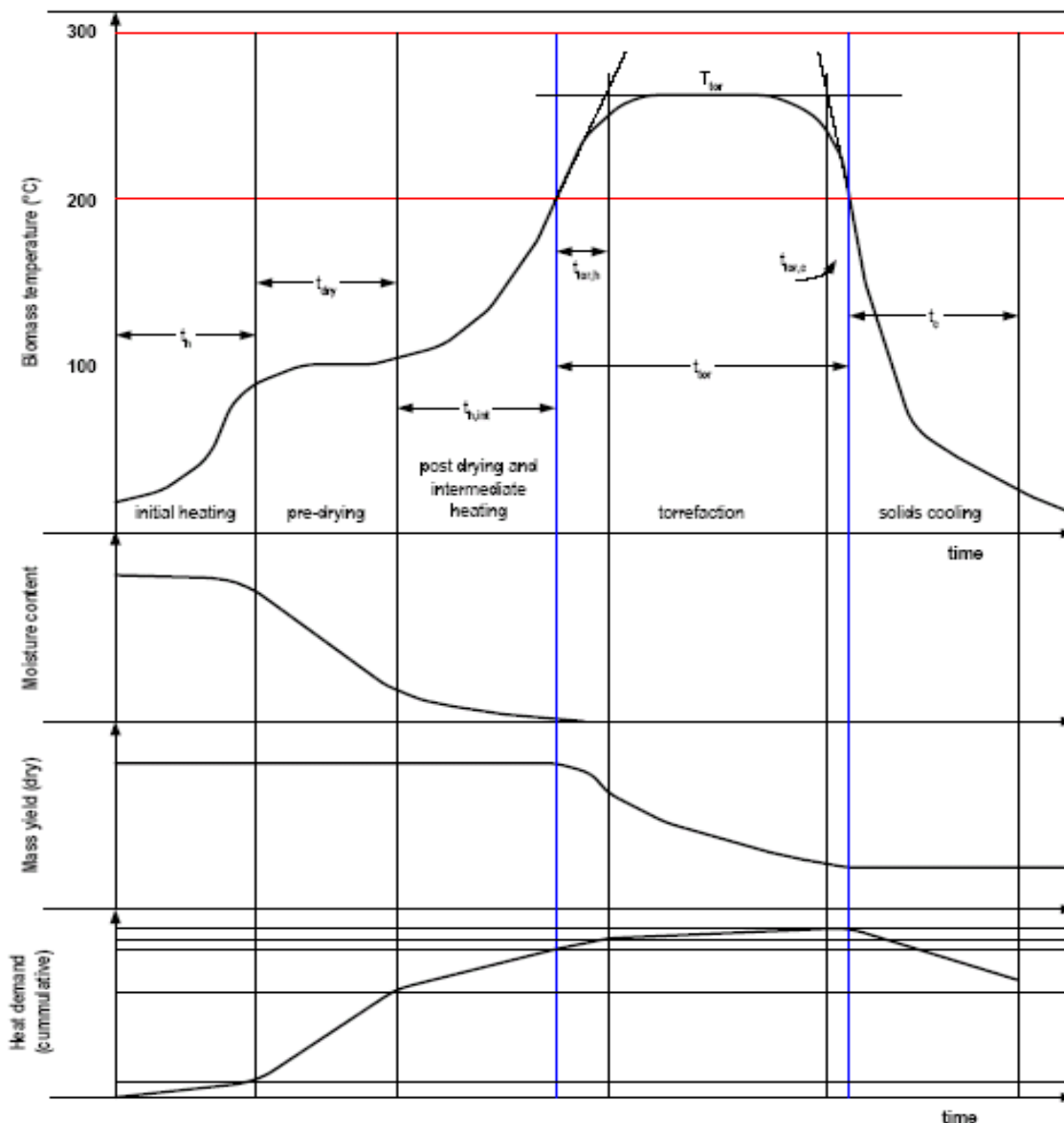
Transformação	T (°C)	Taxa de aquecimento	Produtos	Reatores	Interes
Pirólise rápida	500	$>1000^{\circ}\text{C} \cdot \text{s}^{-1}$	75% líquido 10-15% sólido 10-15% gás	Leito fluidizado, rosca dobra	Produção de um líquido facilmente carregável e injetável
Pirólise lenta	400-500	$5-100^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$	30% gás 30% líquido 30% sólido	Forno rotativo	Transformações bem controladas
Torrefação	200-300	$5-10^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$	80% sólido 20% gás+líquido	?	Moagem fina do sólido facilitada Perda de massa limitada



Fonte (CEA, 2009)

Temperatura

Umidade

Rendimento
gravimétricoEnergia de
aquecimento

Evolução dos parâmetros durante a
torrefação (Bergman, 2005)

Objetivos da torrefação (madeira - energia) :

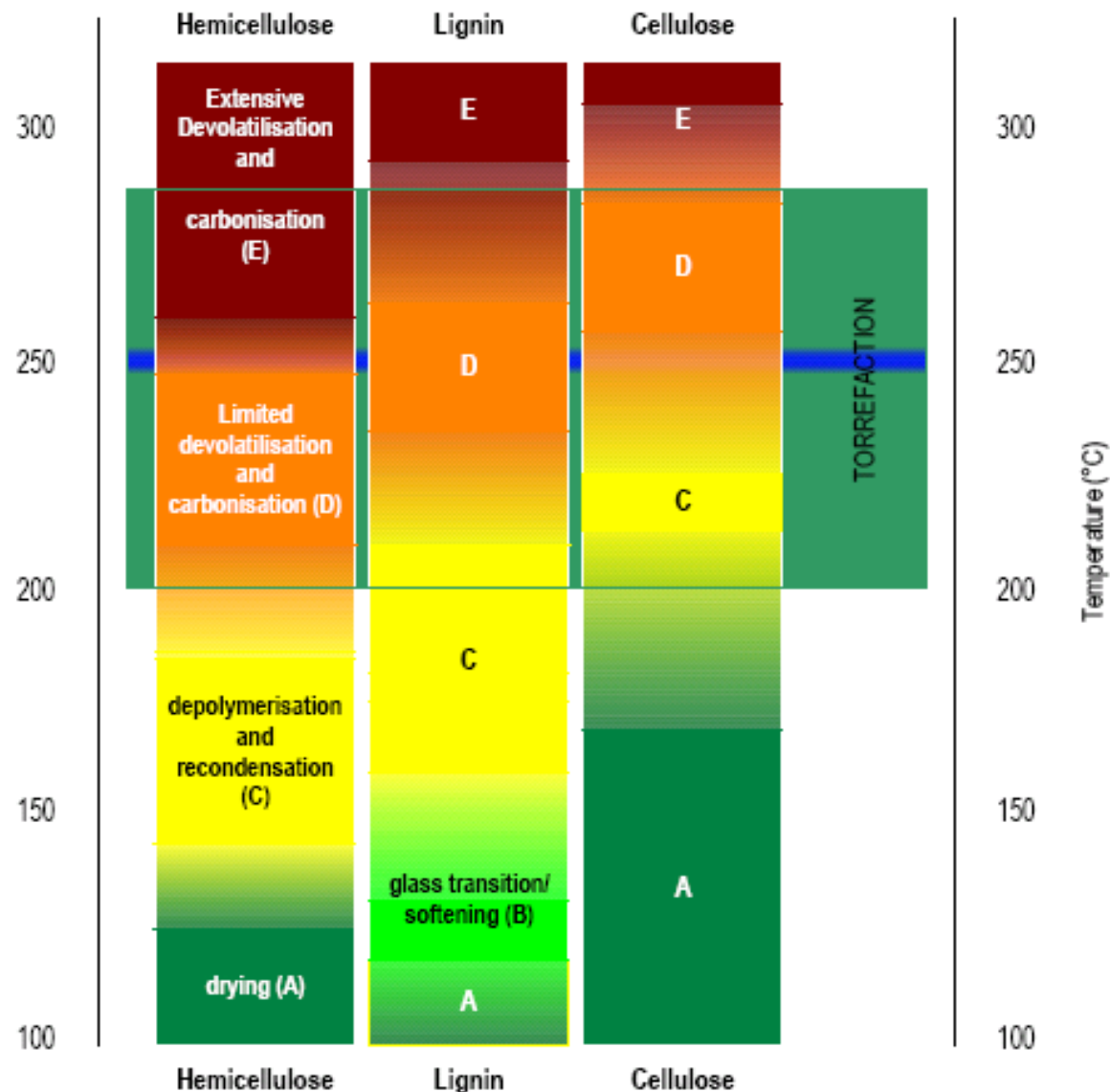
- Produzir um **combustível** com as **características físicas, mecânicas e energéticas adaptadas** ao gaseificadores com injeção mista
- **Redução do custo de moagem, aumentando a friabilidade**

Gargalos técnicos :

- **Reprodutibilidade** do tratamento
- **Homogeneidade** do tratamento em toda a carga de biomassa
- Dificuldade de garantir um **ganho nas propriedades** desejadas
 - ⇒ **Estudos fundamentais ainda necessários** para definir os tratamentos mais adaptados

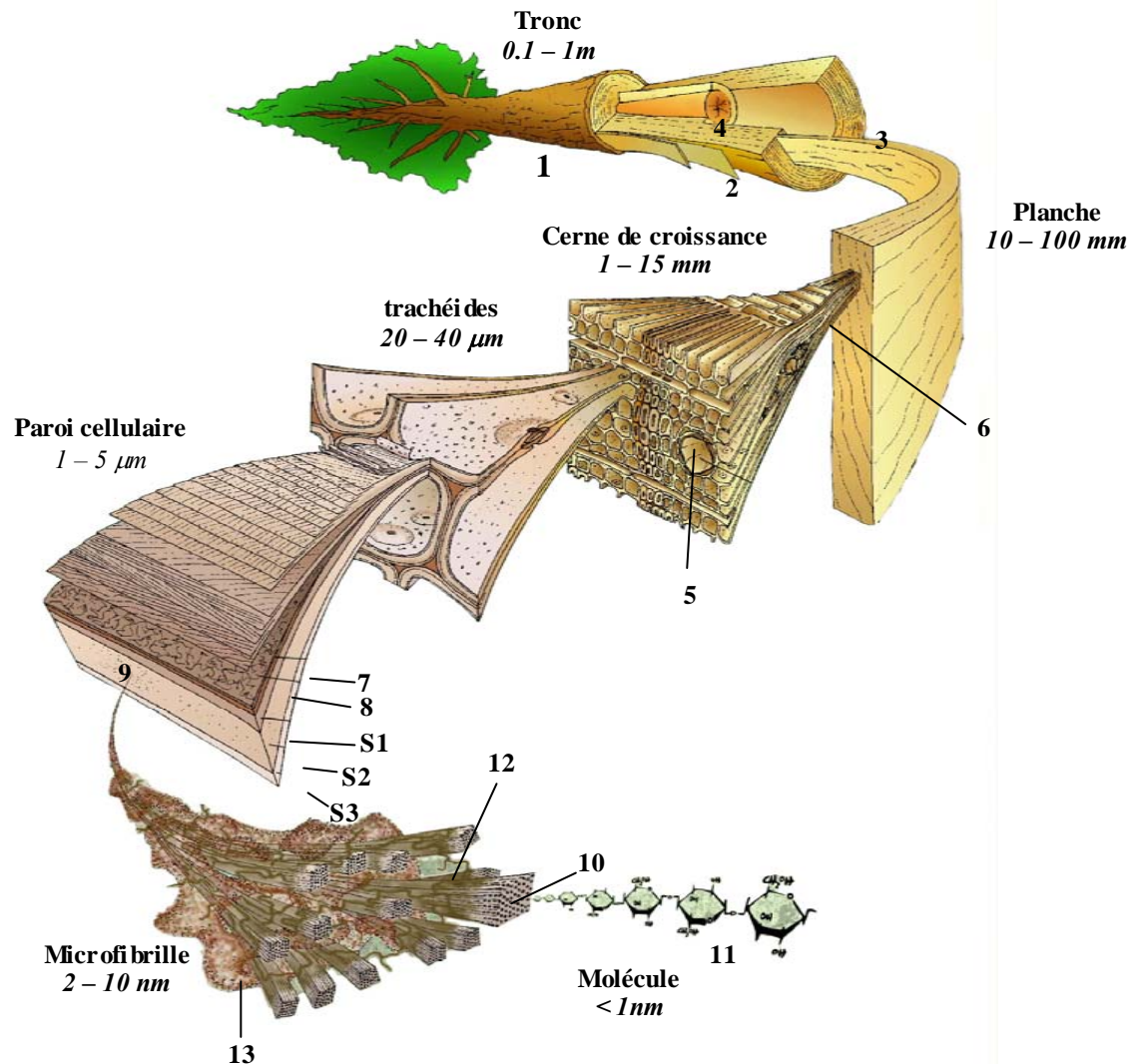
A pirólise é um **processo complexo** com reações endo. e exotérmicas

- A zona **(A)** = fase de secagem
- Quando $T \uparrow$, as reações mudam para as zonas **(C)** e **(D)** = fase de depolimerização/recondensação e devolatilização/carbonização
- Zona **(E)** = intensa devolatilização



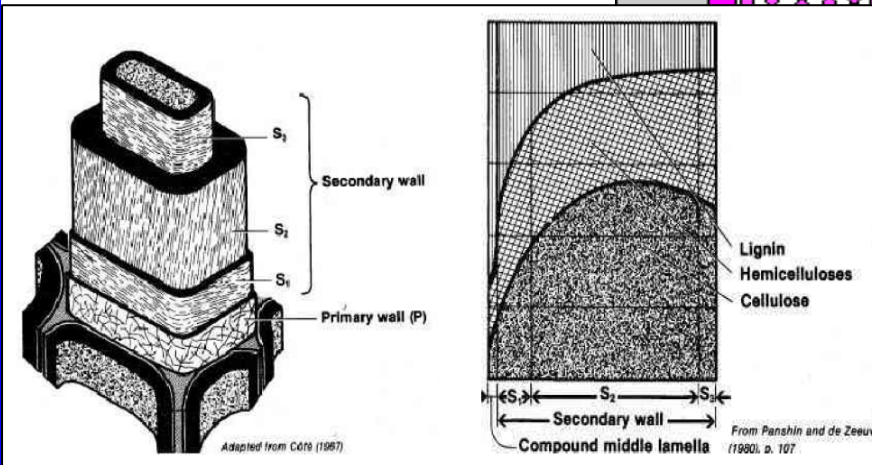
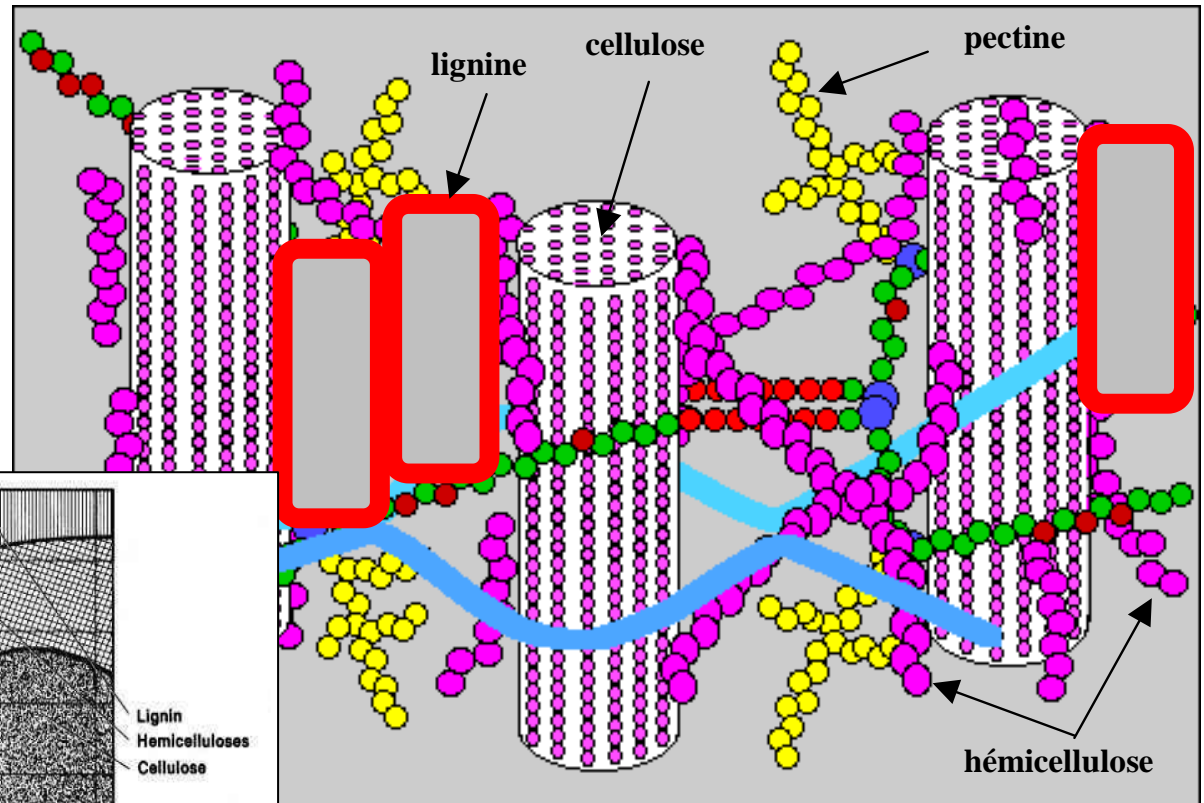
Fenômenos físico-químicos dos componentes lignocelulósicos durante o tratamento térmico (Bergman, 2005)

- Contexto / Problématica / historico da torréfação/definição
- **Composição da biomassa/alterações**
- Os macanismos reacionais/modelização
- Os produtos da torrefação
- friabilidade e moagem da madeira torreficada
- As tecnologias



Diferentes níveis de observação da madeira : tecido, célula, parede celular e moléculas (Harrington, 1996)

Biomassa = polímero complexo

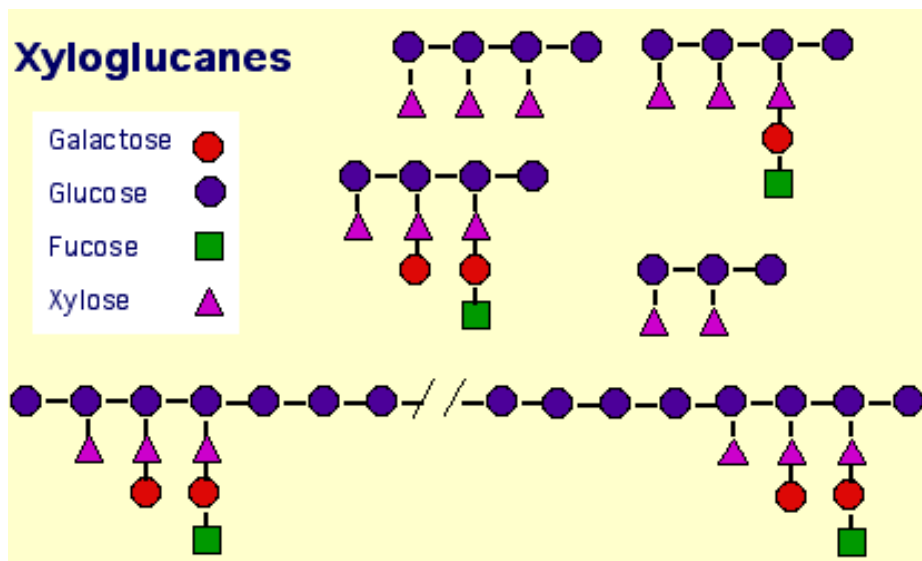


Esquema de uma fibra de madeira (Fonte: Biologie et Multimédia - Université Pierre et Marie-Curie, 2002)

Parede celular (Sjostrom, 1993)

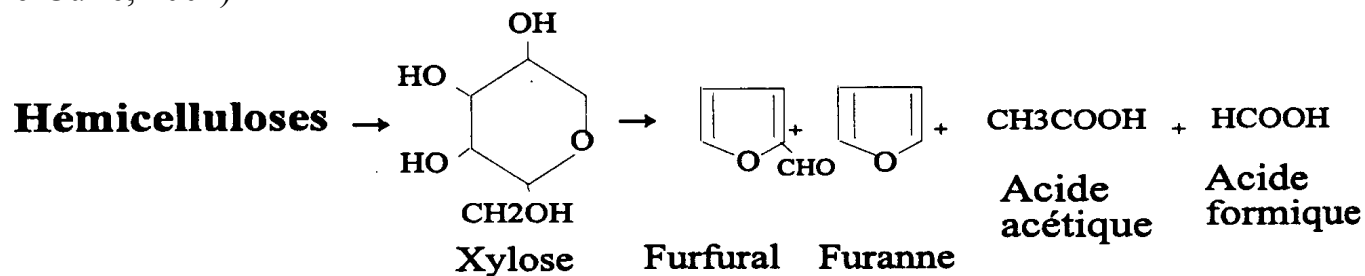
- Lignina = aglutinante (« cola »)
- Hemicelulose = enrijece a estrutura como o aço no concreto
- Celulose = estrutura muito organizada \Rightarrow estável termicamente

Hemicelulose



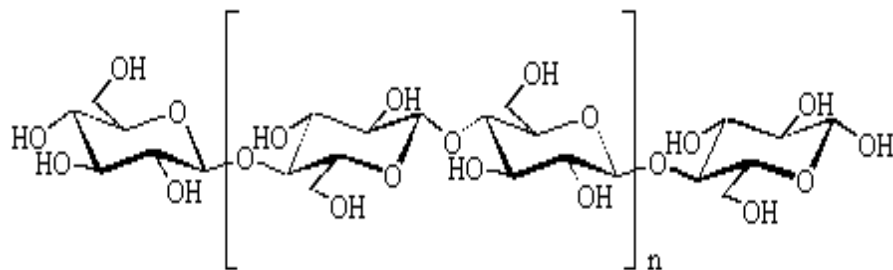
- Altamente **reativa**, função da família: folhosas ou coníferas
- Xylan: **hidrólise fácil** entre 200 e 230°C
- **Mais instável** termicamente
- principais **fontes** de produtos **voláteis** (essencialmente furfurais e acetaldeído)

Hidrólise do xylane (Fonte: Biologie et Multimédia - Université Pierre et Marie-Curie, 2002)



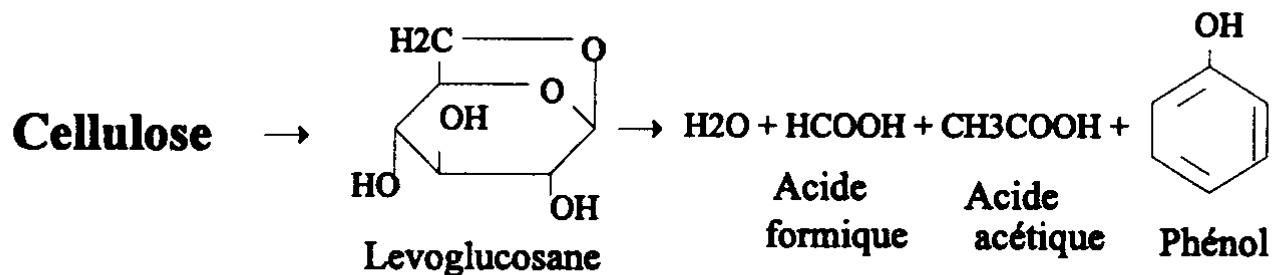
Reações de degradação do xylan (Rousset, 2004)

Celulose



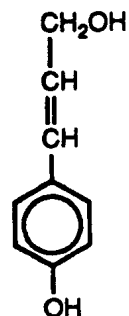
Monômeros β -D-glucopyranose ligados por ligação glucosídica β -(1 4) (Sjostrom, 1993)

- **Estabilidade térmica** se explica pela característica estrutural das microfibrilas
- **Aumento** sensível da **Cristalinidade**
- mecanismos de degradação largamente descritos na literatura :
desidratação ($250 < T < 280$ e **depolimerização** ($T > 280^{\circ}\text{C}$)



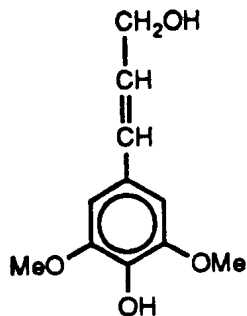
Reações de degradação da celulose (Rousset, 2004)

Lignina



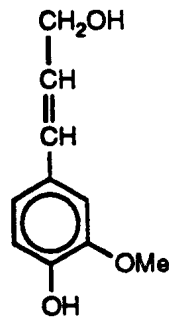
Alcool
coumarylique

H



Alcool
sinapylique

S



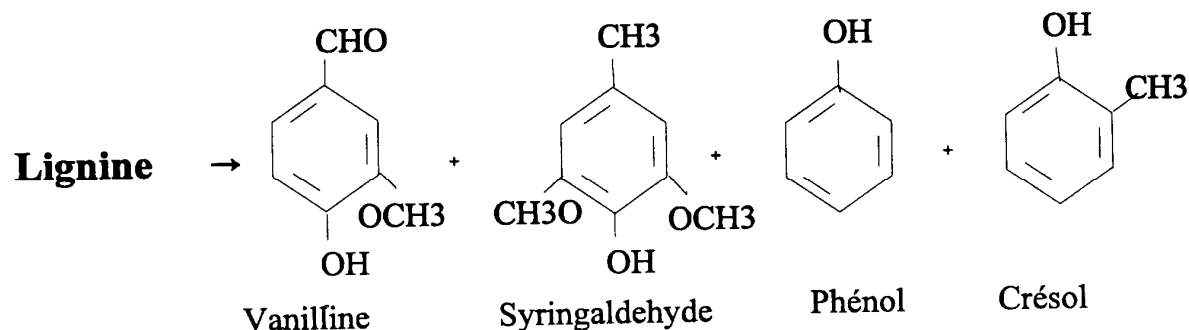
Alcool
coniférylique

G

- Forte **reatividade** com **altas temperaturas**
- **G desaparece** para $T > 280^\circ\text{C}$
- Aumento sensível da **Cristalinidade**
- Mecanismos de degradação:
ruptura dos radicais e recombinação intramolecular (Van der Hage, 1993)

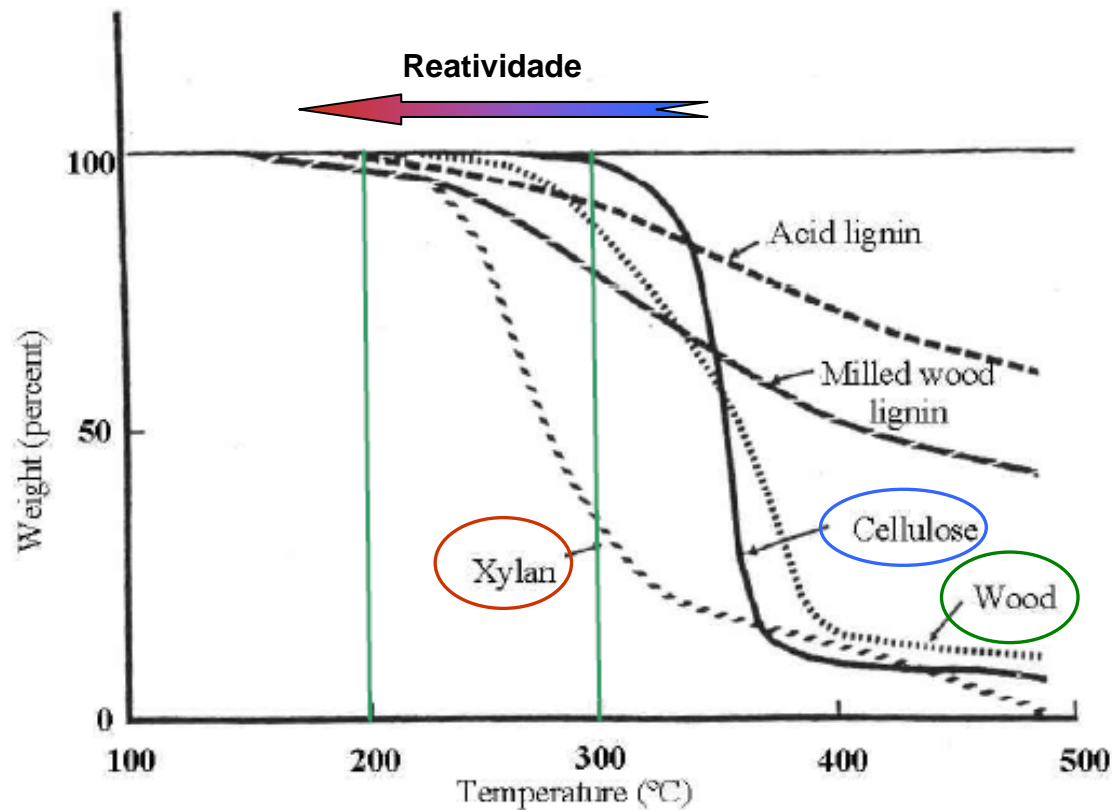
Monômeros elementares das ligninas

*H=hidroxi benzoyle; S= Syringil; G= gaiacyle
(Sjostrom, 1993)*



Reações de degradação da lignina (Rousset et al., 2009)

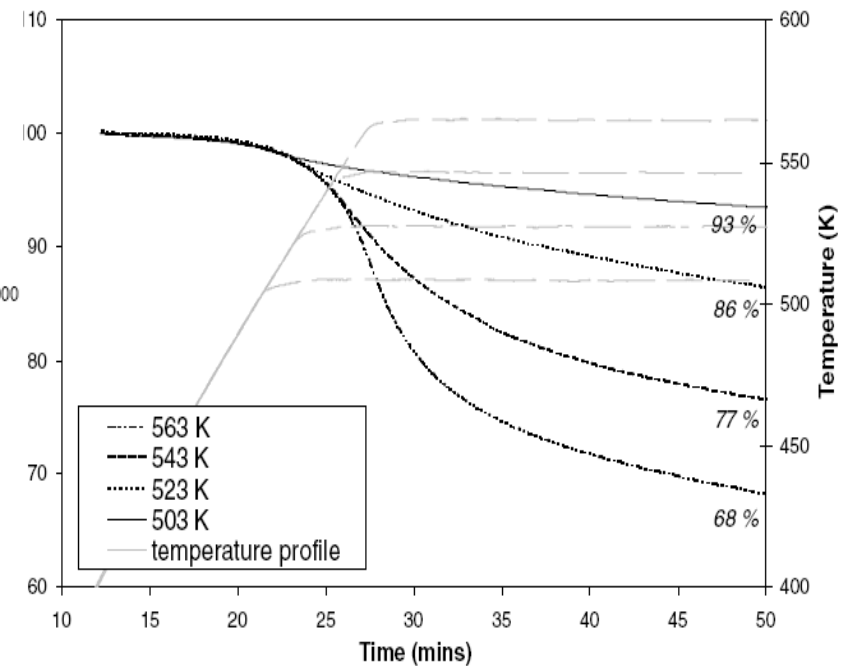
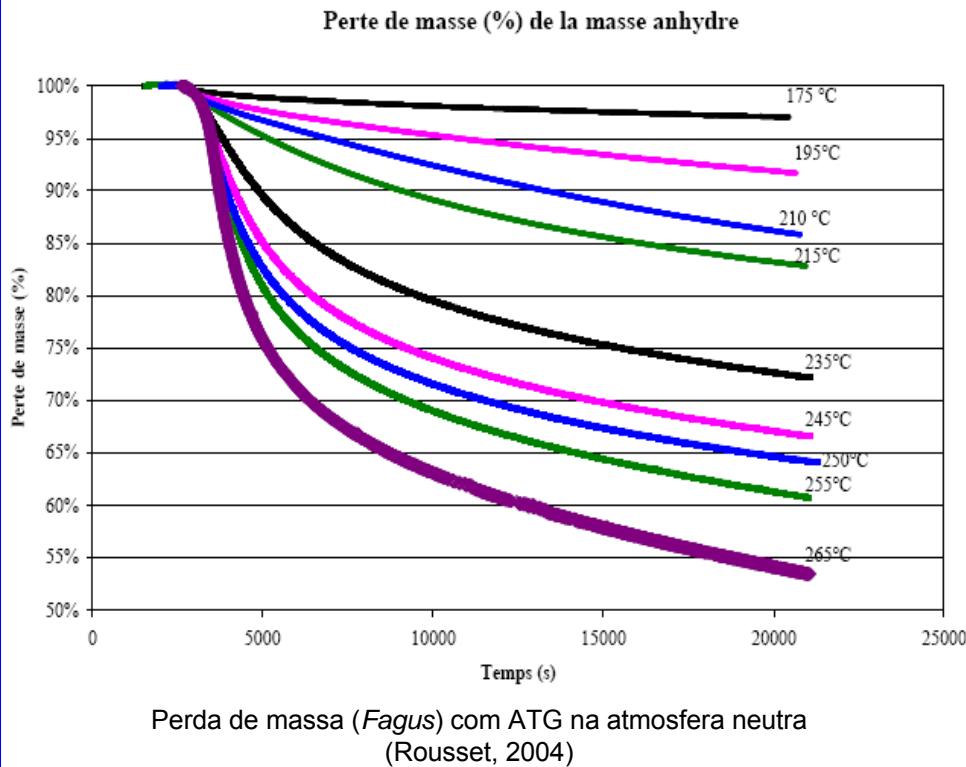
ATG de Celulose, Hemicelulose, Lignina = madeira



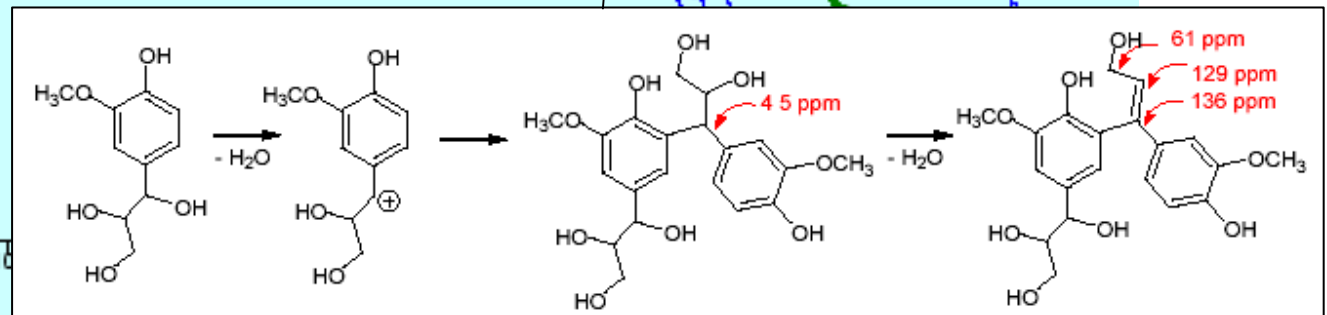
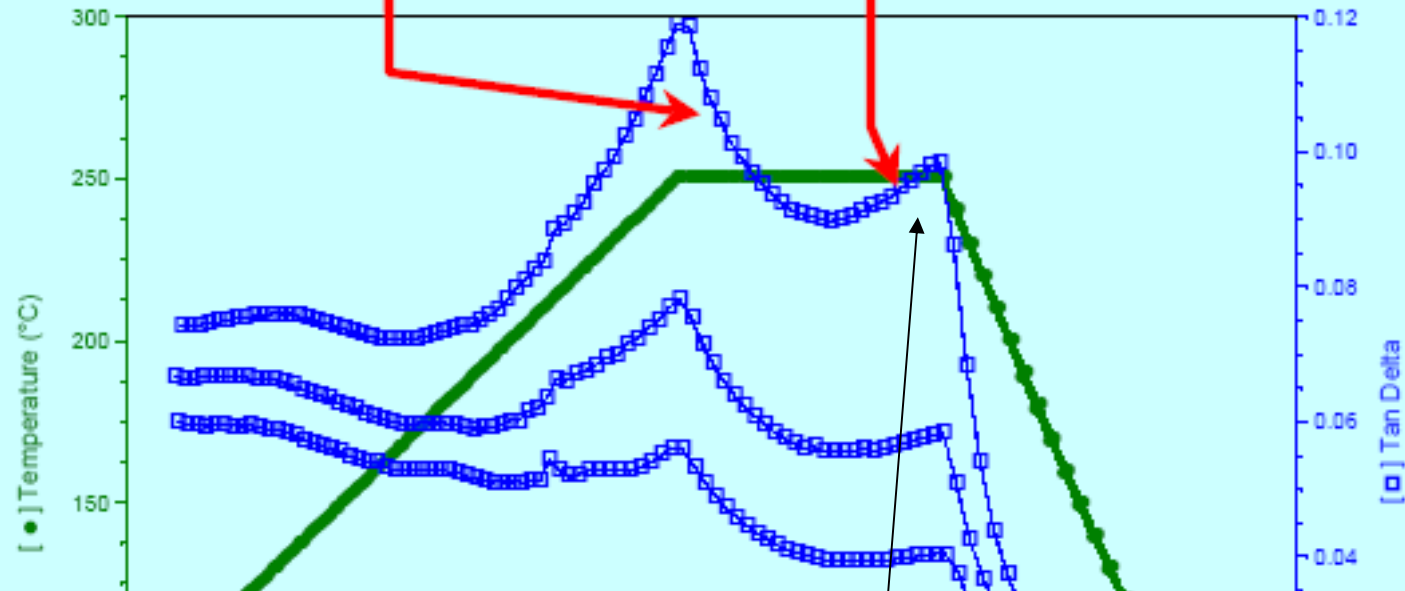
Os estudos mostram que a **decomposição** térmica da madeira será controlada pela **reação mais lenta**, a degradação da **celulose**.

Fonte: Shafizadeh, 1971

Exemplo de resultados em função do tipo de biomassa



File: C:\TA\Data\DMA\lepipea_TNS_flex3pts1.005
Operator: PB
Run Date: 25-Jun-03 09:01
Instrument: 2980 DMA V1.40



Perré, 2007

Chanrion, 2002

- Contexto / Problématica / historico da torréfação/definição
- Composição da biomassa/alterações
- Os mecanismos reacionais/modelização
- Os produtos da torrefação
- friabilidade e moagem da madeira torreficada
- As tecnologias



Svante Arrhenius

The Nobel Prize
in Chemistry
1903

Svante August Arrhenius was born on **February 19, 1859**, the son of Svante Gustaf Arrhenius and Carolina Christina Thunberg. His father was a land surveyor employed by the University of Uppsala and in charge of its estates at Vik, where Svante was born. The family moved to Uppsala in 1860. The boy was educated at the Cathedral school where the rector was a good physics teacher. From an early age Svante had shown an aptitude for arithmetical calculations, and at school he was greatly interested in mathematics and physics. **In 1876** he entered the University of Uppsala, studying mathematics, chemistry and physics. The practical instruction in physics was not of the best, and in **1881** he went to Stockholm to work under Professor E. Edlund at the Academy of Sciences.

In 1900 Arrhenius published his *Lärobok i teoretisk elektrokemi* (Textbook of theoretical electrochemistry), in 1906 followed *Theorien der Chemie* (Theories of Chemistry) and *Immunochemistry* and in 1918 the Silliman lectures *Theories of solutions*. **He took a lively interest in various branches of physics, as illustrated by his theory of the importance of the CO₂-content of the atmosphere for the climate,** In 1903 appeared his *Lehrbuch der kosmischen Physik* (Textbook of cosmic physics).

Arrhenius was elected a Foreign member of the Royal Society in **1911**, and was awarded the Society's Davy medal and also the Faraday Medal of the Chemical Society (1914).

He was twice married - in 1894 to Sofia Rudbeck, by whom he had one son, and in 1905 to Maria Johansson by whom he had one son and two daughters.

He **died** at Stockholm on October 2, **1927**, and is buried at Uppsala.

Objetivos da modelização

- **Compreender** como se opera a torrefação;
- Realizar uma modelização fenomenológica detalhada à escala de uma partícula;
- **Predizer** em função das condições operacionais (temperatura, tempo, taxa de aquecimento, pressão, atmosfera gasosa, biomassa, etc.):
 - **Sólido:**
 - A perda de massa;
 - A composição elementar (C, H, O);
 - O teor de cinzas e matérias voláteis;
 - As propriedades morfológicas (densidade,...) e mecânicas (friabilidade,...);
 - As propriedades energéticas (PCI).
 - **Gás e líquidos (condensáveis):**
 - A quantidade;
 - A composição.

Constatção

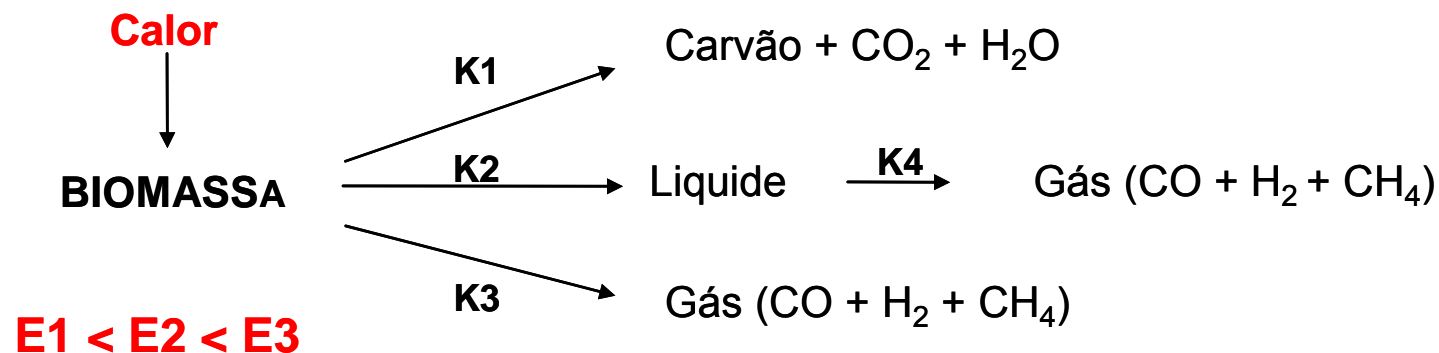
- Existem **poucos trabalhos** na modelagem da torrefação da biomassa e com resultados parcialmente encorajadores
- Geralmente, esses modelos **não permitem** uma descrição **detalhada** dos mecanismos reacionais
- Modelo de Rousset (2006) a partir de um modelo de secagem *TransPore* (Perré, 1997): Levar em conta os mecanismos físicos e químicos

Duas abordagens diferentes :

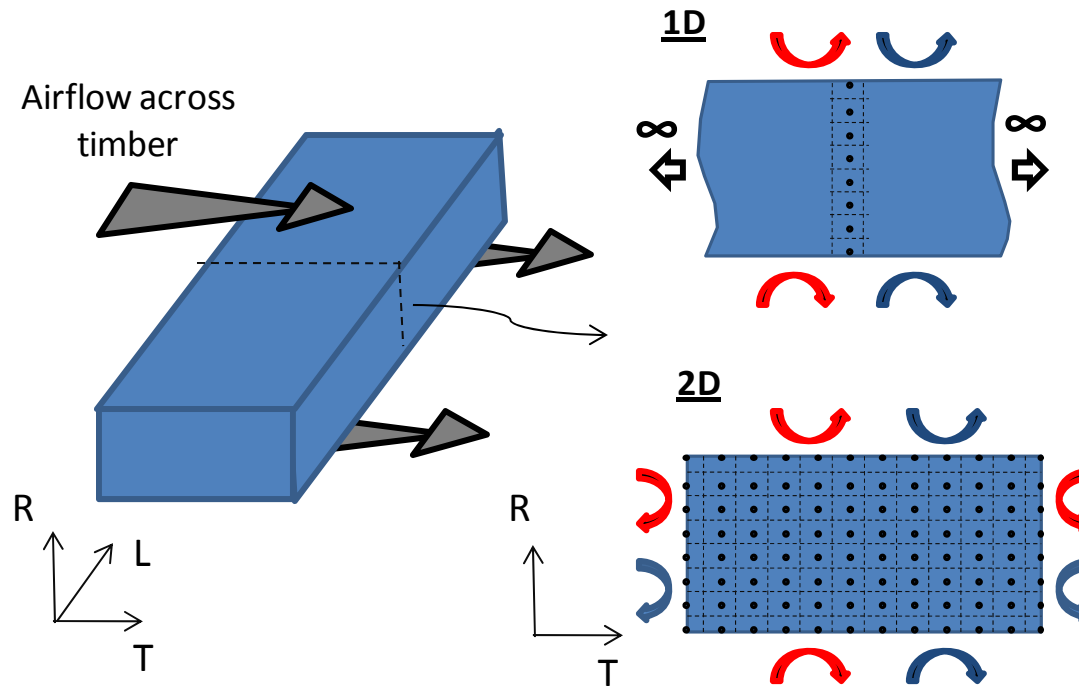
1. Descrever o comportamento global da madeira a partir da **evolução dos principais componentes** segundo a equação :

$$\text{madeira} = \% \text{ celulose} + \% \text{ lignina} + \% \text{ hemiceluloses}$$

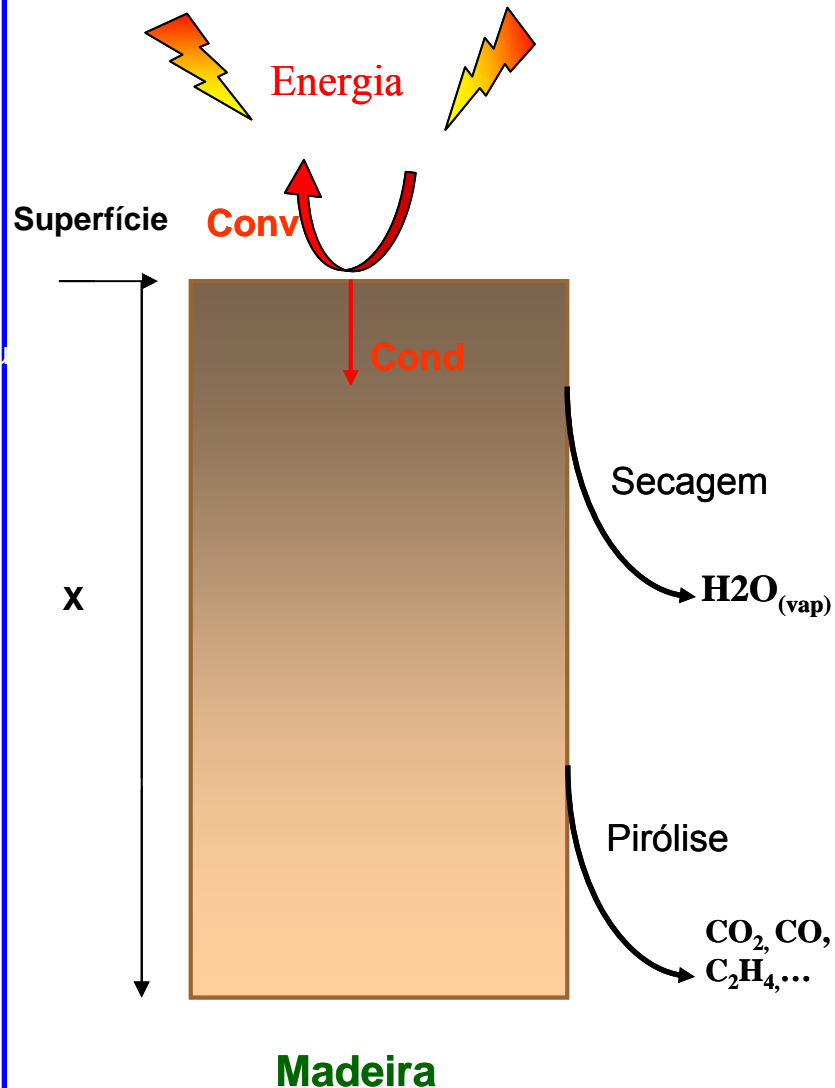
2. Classificar os produtos da **degradação da biomassa** considerada como um **elemento homogêneo** somente, em produtos não condensáveis (gás), condensáveis (líquido) e sólidos (carvão)



Possibilidade de modelagem segundo 1, 2 ou 3 direções



Computational simulation : the mesh and boundary conditions used in the one- and two- dimensional configurations.(Turner et al , 2009)



Eventos cronológicos (1D) :

- Transporte da energia até a superfície da madeira.
- Condução dentro da madeira.
- Evaporação da água.
- Migração do vapor de água por convecção e difusão.
- Reações químicas : gás.
- Convecção dos gases até a superfície.
- Reações secundárias.

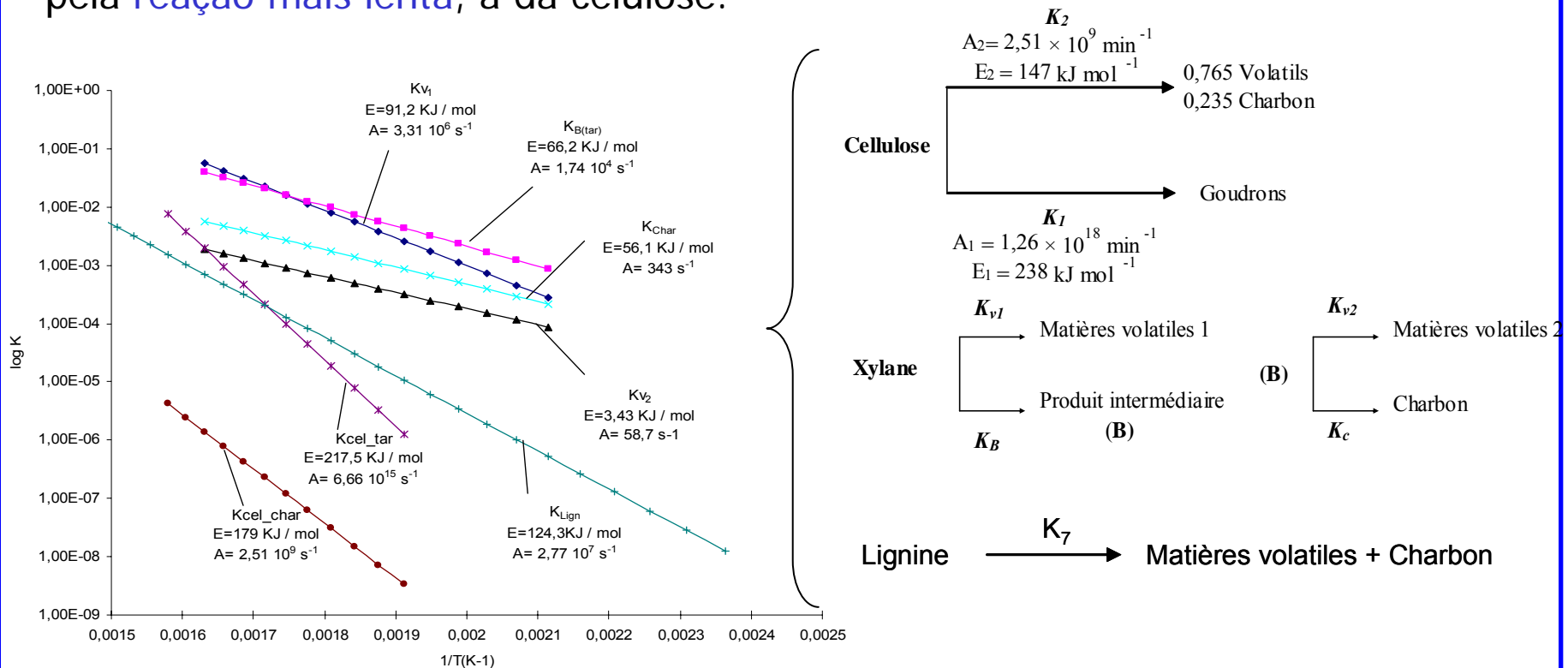
5 - 550

São João dos campos, SP, BR, 22-27/06/2009

Modelagem das reações

Comparação em uma representação de Arrhenius das **velocidades** para cada reação na faixa de temperatura propostas pelos autores para calcular as constantes cinéticas E (kcal mol⁻¹) e A (s⁻¹)

Os resultados mostram que a degradação térmica da madeira será **controlada** pela **reação mais lenta**, a da celulose.



Evolution des courbes $\log(K) = f(1/T)$ pour chaque réaction chimique (Rousset, 2004)

Parâmetros usados para os cálculos

	Value	Unit
Initial temperature	20	°C
Initial moisture content	5	%
Over dry density	600	
Cellulose proportion	50	%
Hemicellulose proportion	25	%
Lignin proportion	25	%
Porosity	0.6	
Gaseous permeability in tangential direction	$3 \cdot 10^{-16}$	m^2
Gaseous permeability in radial direction	$7 \cdot 10^{-16}$	m^2
Diffusion resistance in tangential direction	$1 \cdot 10^{-3}$	(-)
Diffusion resistance in radial direction	$2 \cdot 10^{-3}$	(-)
External mass transfer coefficient	$28 \cdot 10^{-3}$	$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$
External heat transfer coefficient	28	$\text{W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$

Código de secagem : *TransPore* 1-D (Perré, 1997). Este código leva em consideração :

- As transferências acopladas de calor e de massa na madeira
- Os efeitos da pressão gerada no interior do produto a alta temperatura.

A base física de *TransPore* : Simulação do tratamento térmico incluindo a fase de secagem.



P.Rousset, Cirad



Newton, Sir Isaac (1642-1727), mathematician and physicist, one of the foremost scientific intellects of all time. Born at Woolsthorpe, near Grantham in Lincolnshire, where he attended school, he entered Cambridge University in 1661; he was elected a Fellow of Trinity College in 1667, and Lucasian Professor of Mathematics in 1669. He remained at the university, lecturing in most years, until 1696. Of these Cambridge years, in which Newton was at the height of his creative power, he singled out 1665-1666 (spent largely in

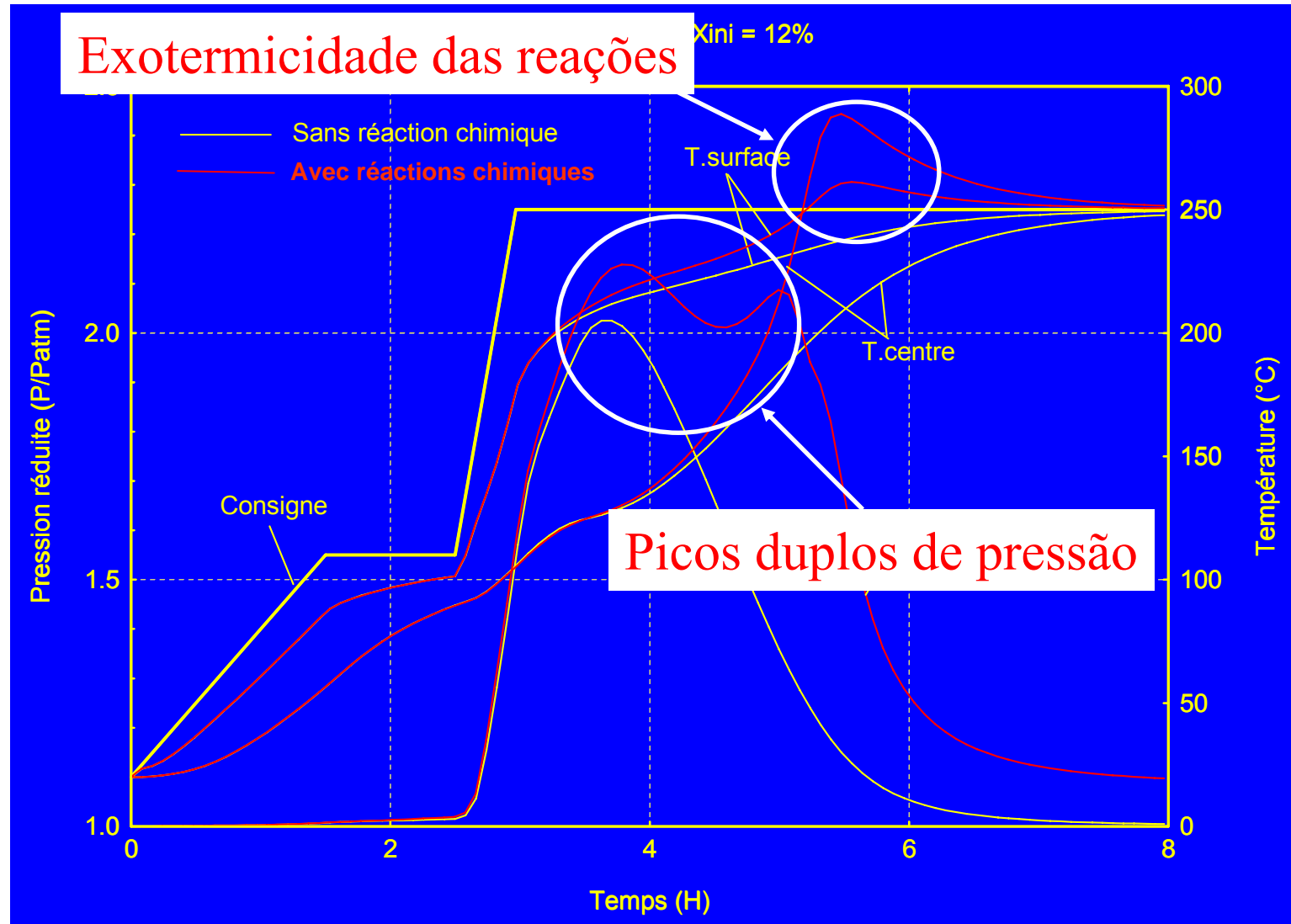
Lincolnshire because of plague in Cambridge) as "the prime of my age for invention". During two to three years of intense mental effort he prepared *Philosophiae Naturalis Principia Mathematica* (*Mathematical Principles of Natural Philosophy*) commonly known as the *Principia*, although this was not published until 1687.

As a firm opponent of the attempt by King James II to make the universities into Catholic institutions, Newton was elected Member of Parliament for the University of Cambridge to the Convention Parliament of 1689, and sat again in 1701-1702. Meanwhile, in 1696 he had moved to London as Warden of the Royal Mint. He became Master of the Mint in 1699, an office he retained to his death. He was elected a Fellow of the Royal Society of London in 1671, and in 1703 he became President, being annually re-elected for the rest of his life. His major work, *Opticks*, appeared the next year; he was knighted in Cambridge in 1705.

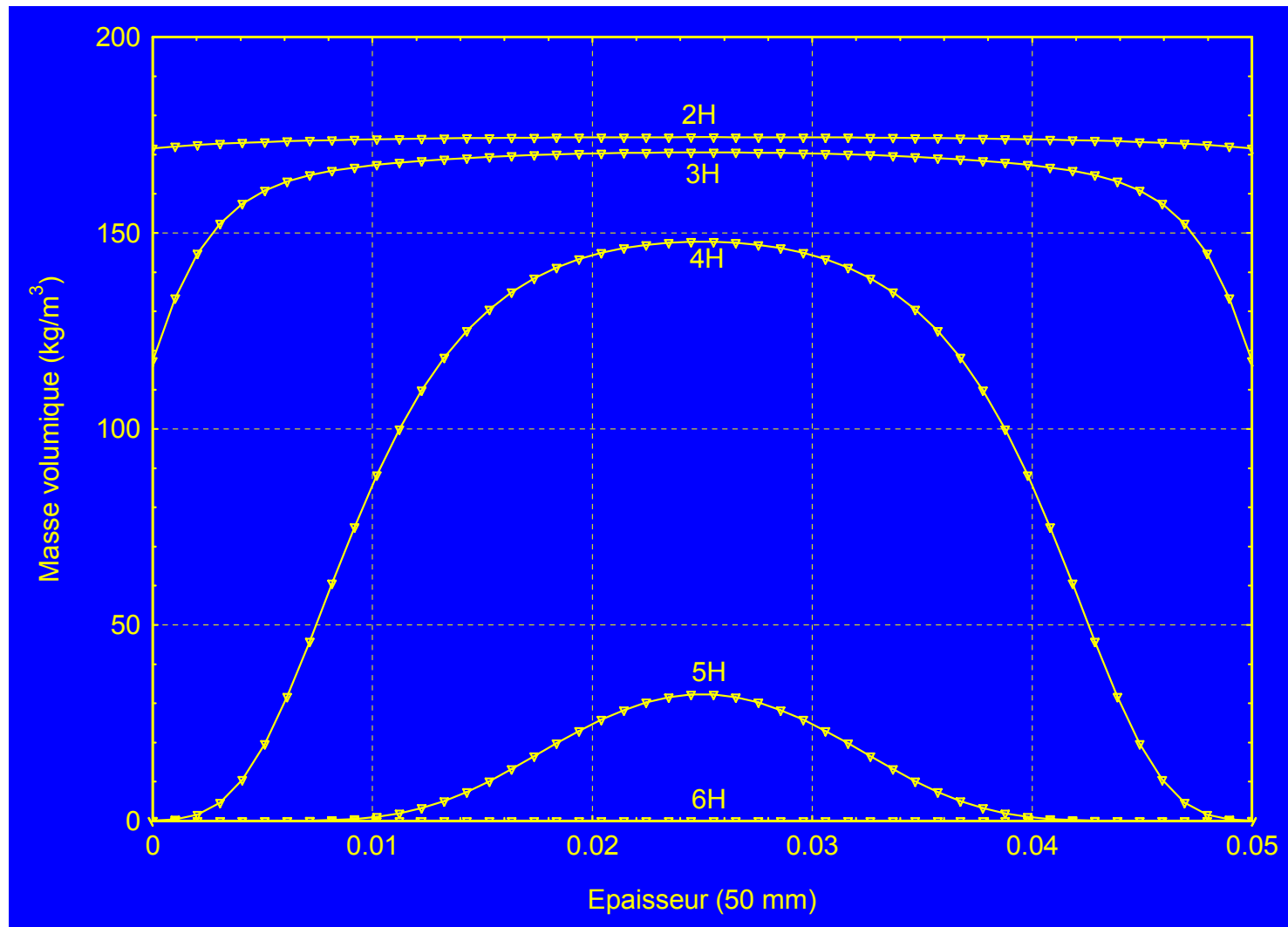
Joseph Raphson (1640-1710) was an English mathematician known best for the Newton-Raphson method. Little is known about his life, and even his exact years of birth and death are unknown, although the mathematical historian Florian Cajori provided the approximate dates 1648-1715. Raphson attended Jesus College at Cambridge, graduating with an M.A. in 1692. He was made a Fellow of the Royal Society on 30 November 1689, after being proposed for membership by Edmund Halley.

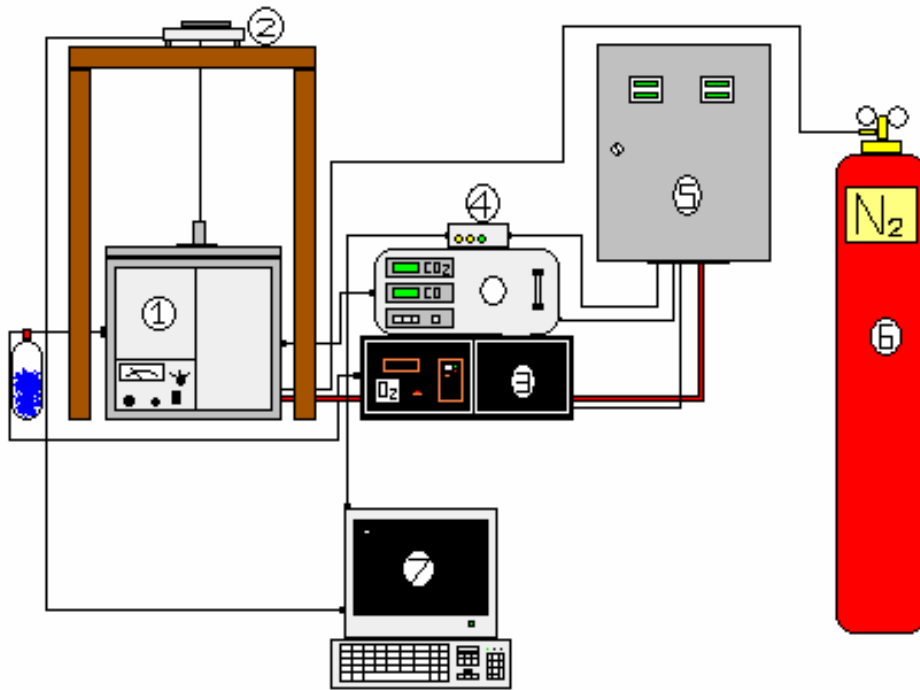
Raphson's most notable work is *Analysis Aequationum Universalis*, which was published in 1690. It contains a method, now known as the **Newton-Raphson method**, for approximating the roots of an equation. Isaac Newton had developed a very similar formula in his Method of Fluxions, written in 1671, but this work would not be published until 1736, nearly 50 years after Raphson's *Analysis*. However, **Raphson's version of the method is simpler than Newton's**, and is therefore generally considered superior. **For this reason, it is Raphson's version of the method, rather than Newton's, that is to be found in textbooks today.**

Resultados : temperaturas e pressões simuladas **com e sem** as reações químicas. Espessura = 50mm ; Umidade = 12%. (Rousset, 2006)



Degradação da hemicelulose em função da espessura da madeira : *TransPore* 1-D





1- Reactor

2- Weight

3,4- O₂ and CO₂ analysers

5- Regulators

6- Nitrogen

7- Computer

*Esquema da montagem experimental
(Rodrigues, 2008)*

*Vista global do reator e dos periféricos
(Rousset, 2004)*



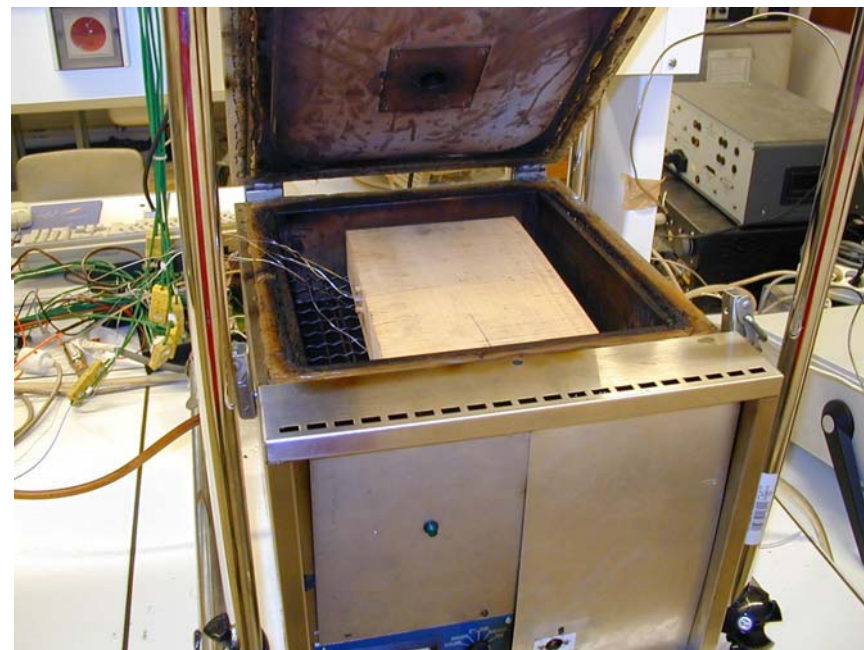
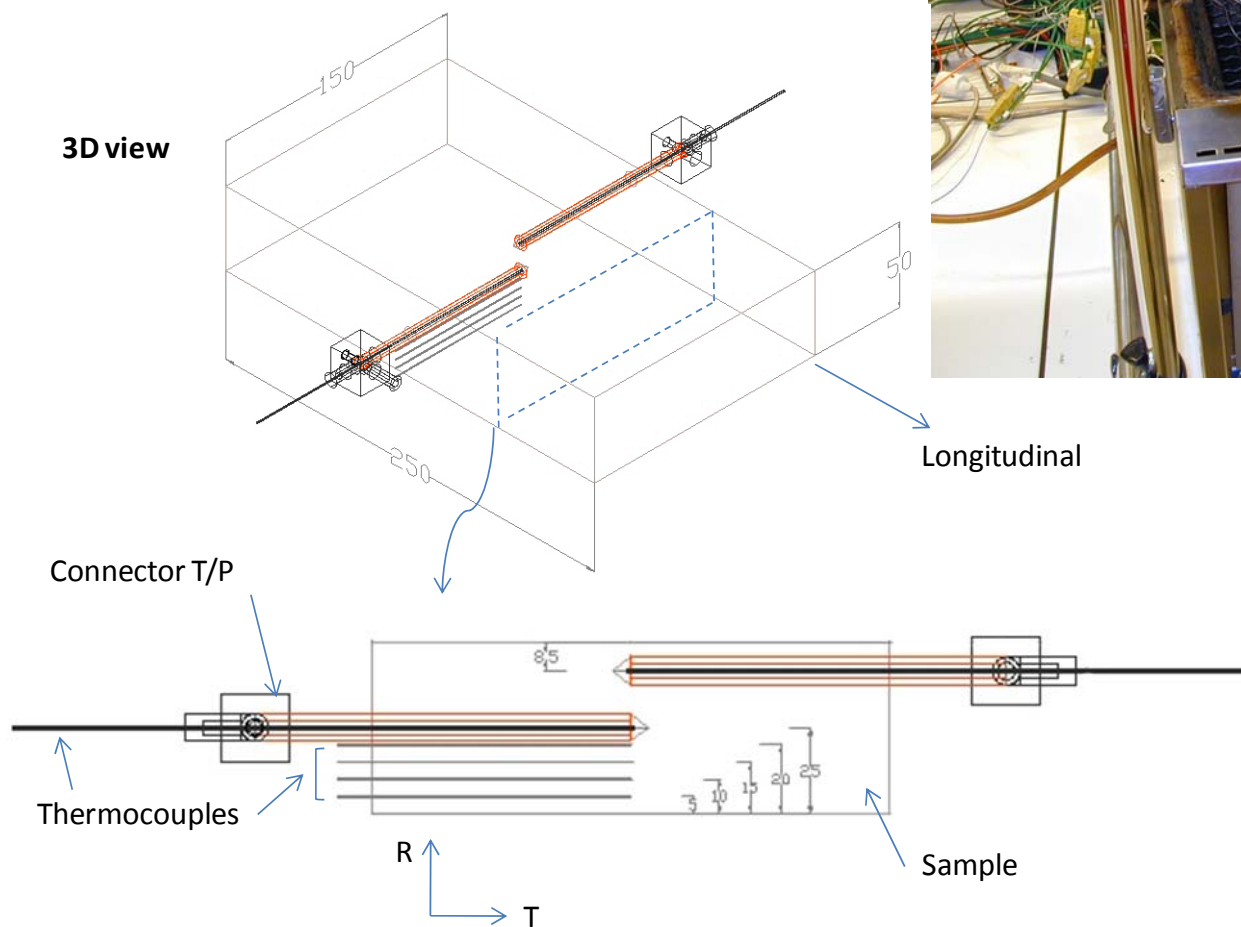
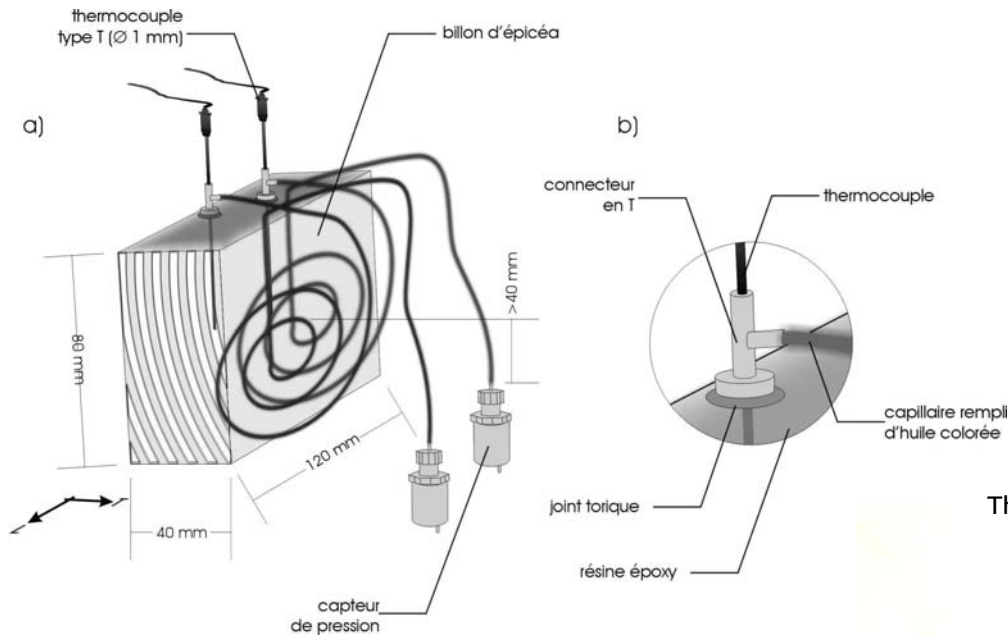


Foto do reator modificado



Posições dos termopares e do sensor de pressão (unidades em mm).

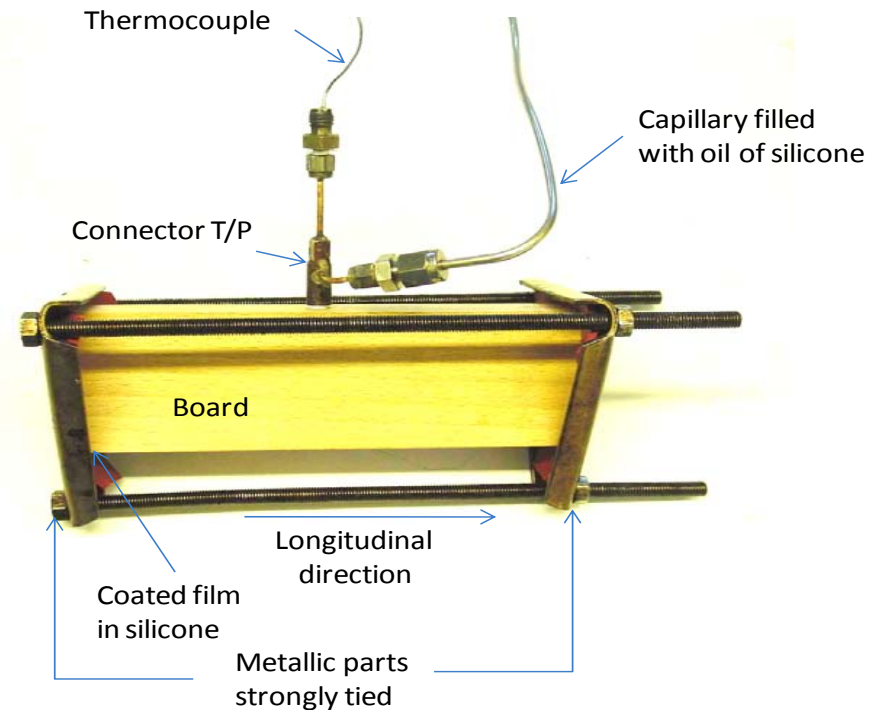
Fonte: (Rousset, 2004)



Perré, 2006

Notar o sistema de estanqueidade nas extremidades para evitar vazamento devido a sub-pressão

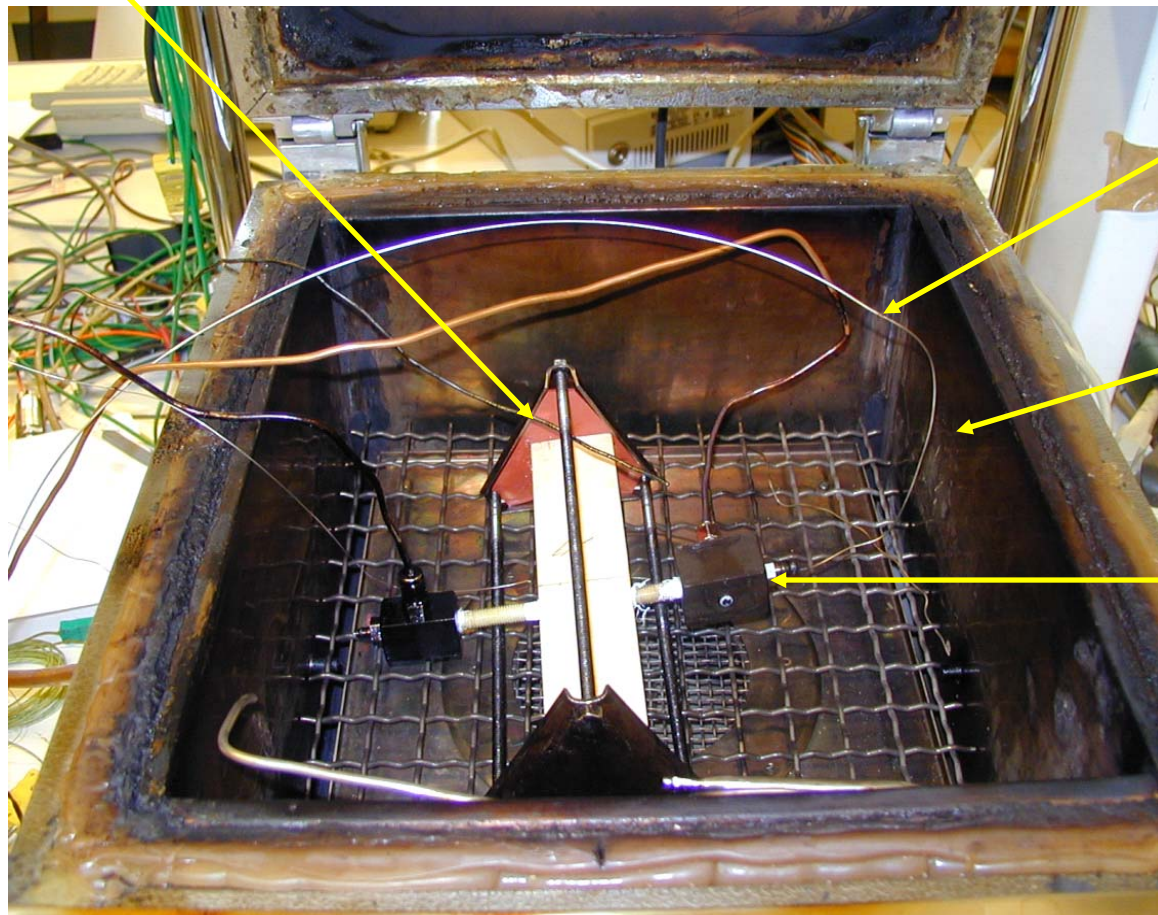
Dispositivo de medição da temperatura e da pressão no mesmo ponto.



(Fonte: Rousset, 2004)

Dispositivo de medição da temperatura e da pressão no mesmo ponto.

Isolamento da amostra



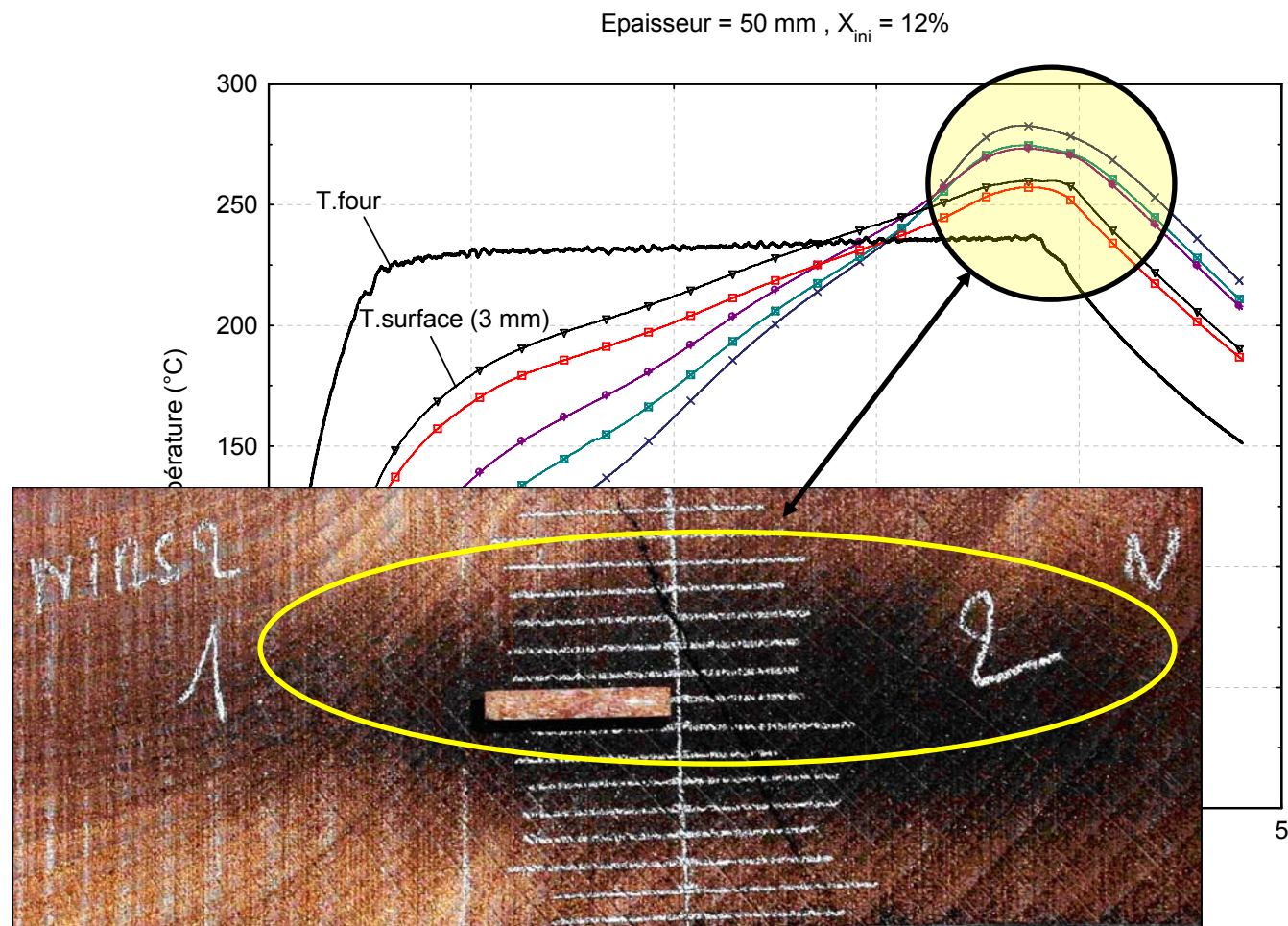
óleo

termopar

Conector

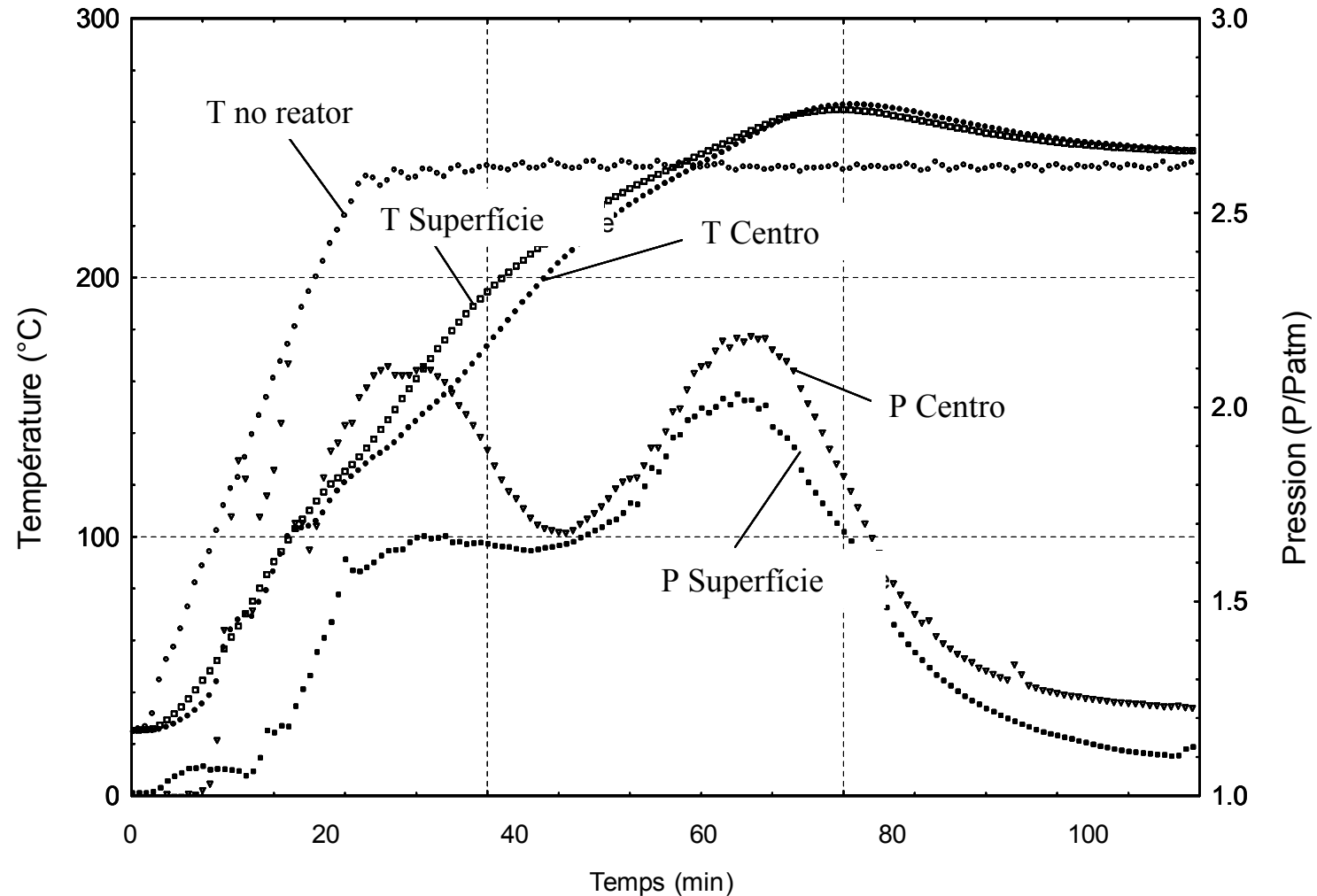
(Fonte: Rousset, 2004)

Resultado experimental da medição da temperatura



(Fonte: Rousset, 2004)

Resultado experimental da medição da temperatura/pressão



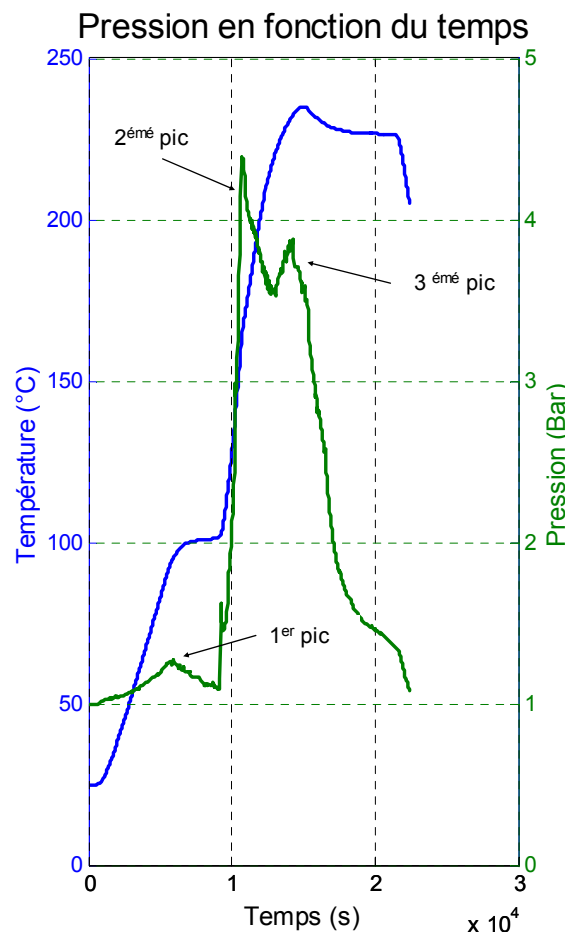
Fagus, T= 250°C, Espessura = 25mm

(Fonte: Rousset, 2004)

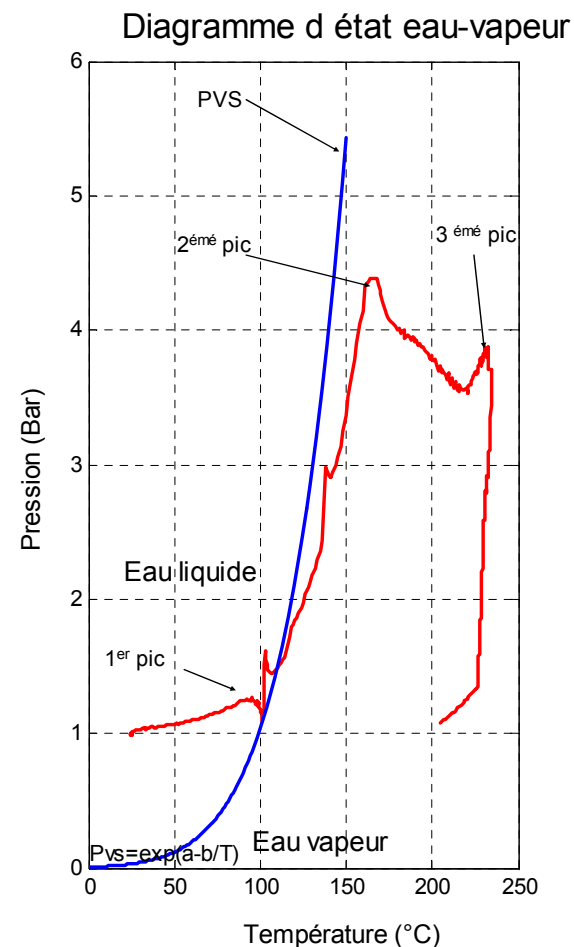
Identity Drying Cards (IDC)

A originalidade desse conceito permite **comparar** os valores medidos com a pressão de vapor saturante (PVS) reduzida a uma simple curva (Perré, 1995)

- 100-110°C, fase de **vaporização**
- Passagem do estado líquido para o estado gasoso = **equilíbrio**
- Entrada no domínio higroscópico = **forte pressão** (vapor)
- A curva se **afasta** da PVS
- 2º pico de **pressão** bem afastado = **gases de pirólise**

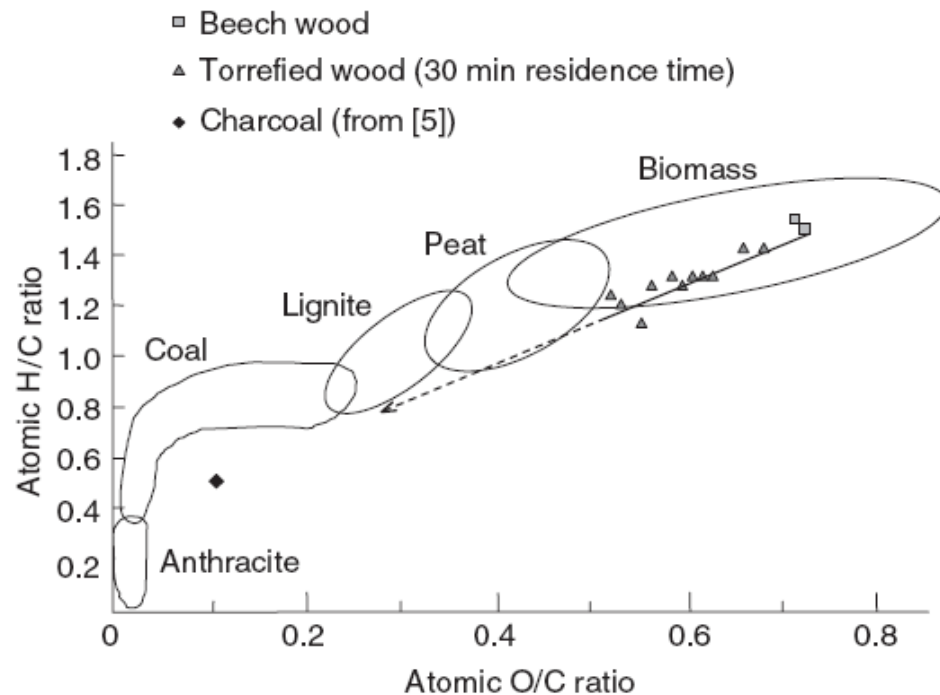
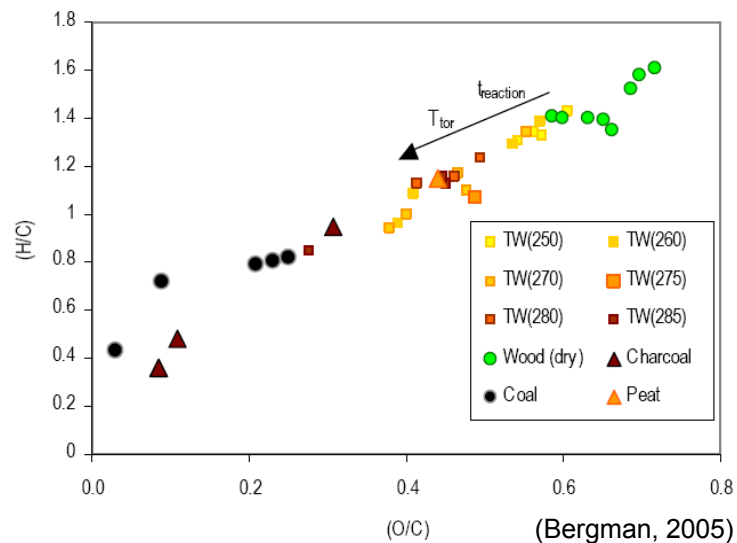


(Fonte: Rousset, 2004)



- Contexto / Problématica / historico da torréfação/definição
- Composição da biomassa/alterações
- Os macanismos reacionais/modelização
- Os produtos da torrefação
- friabilidade e moagem da madeira torreficada
- As tecnologias

Resíduo sólido



(Prins, 2006)

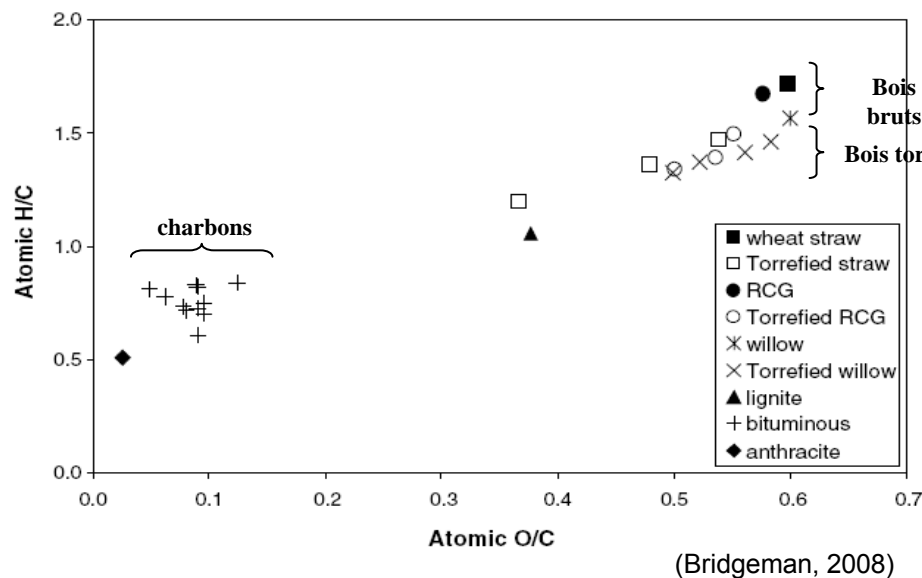


Diagrama para diferentes biomassas e produtos não lignosos

• Emissões de O e H > as emissões de C durante as reações

• H/C e O/C \searrow qd $T^\circ \nearrow$

Os condensáveis

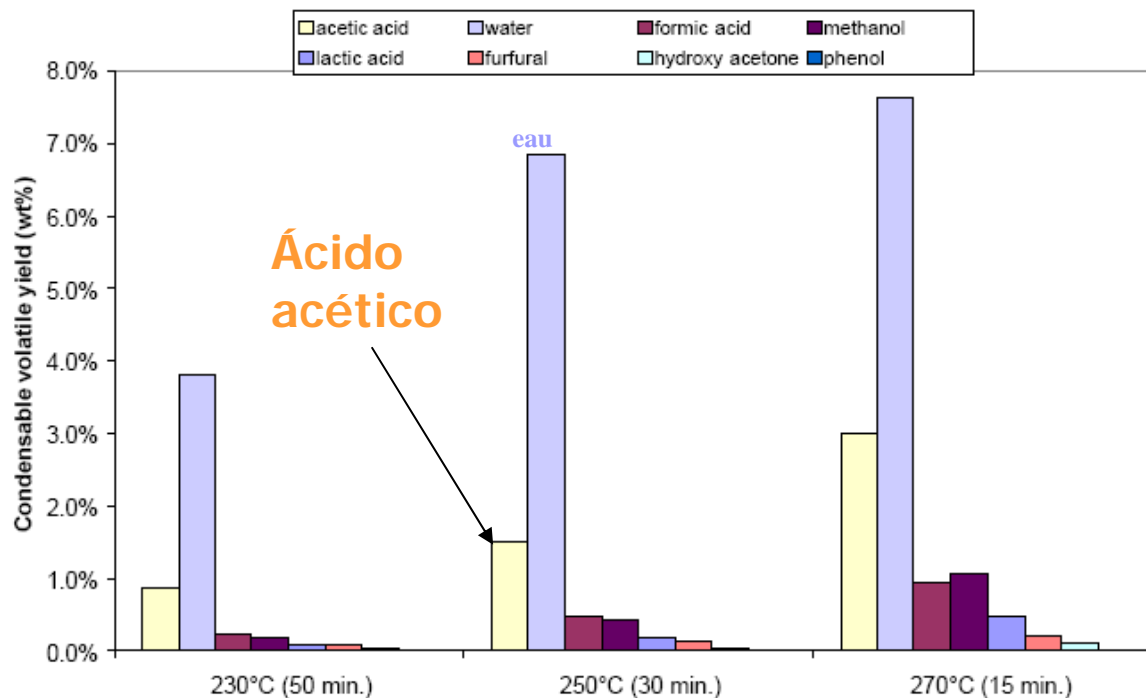


Figure 3.6 *Product yields of condensable volatiles formed in torrefaction of willow at different conditions*

(Bergman, 2005)

Massa de condensáveis ↗ com T°

Mais representativo = Ácido acético

Os incondensáveis

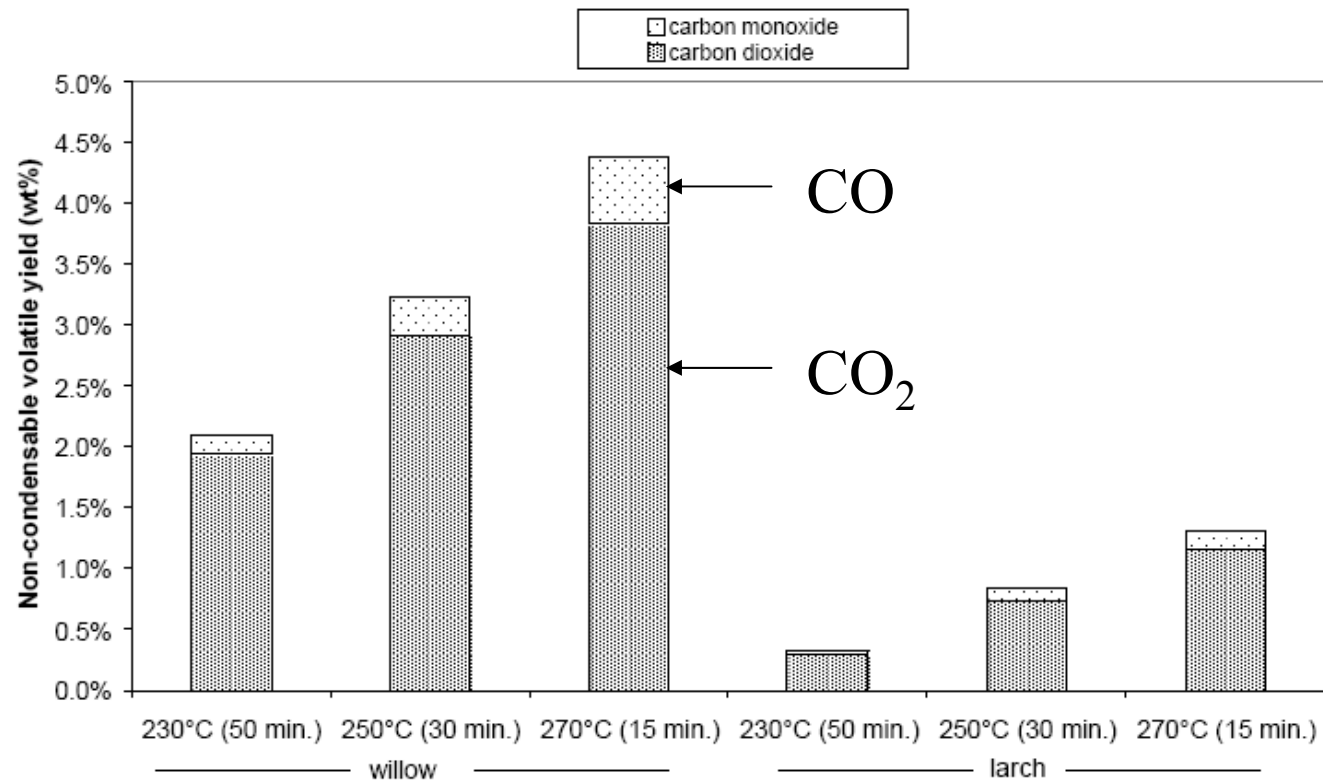
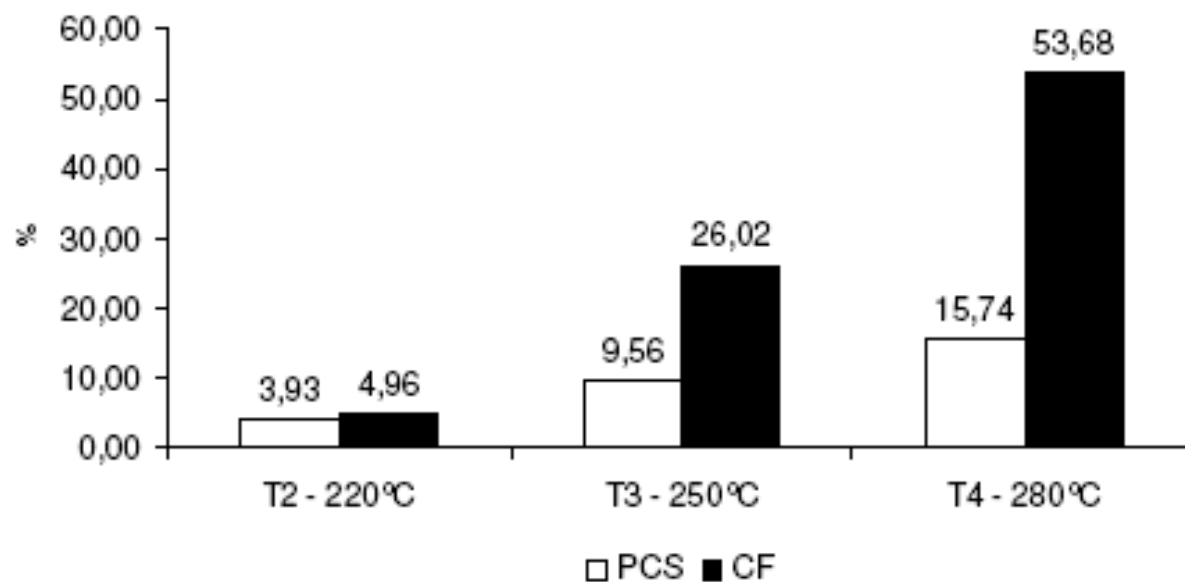


Figure 3.8 *Product yields of non-condensable volatiles formed in torrefaction at different conditions, for willow and larch*

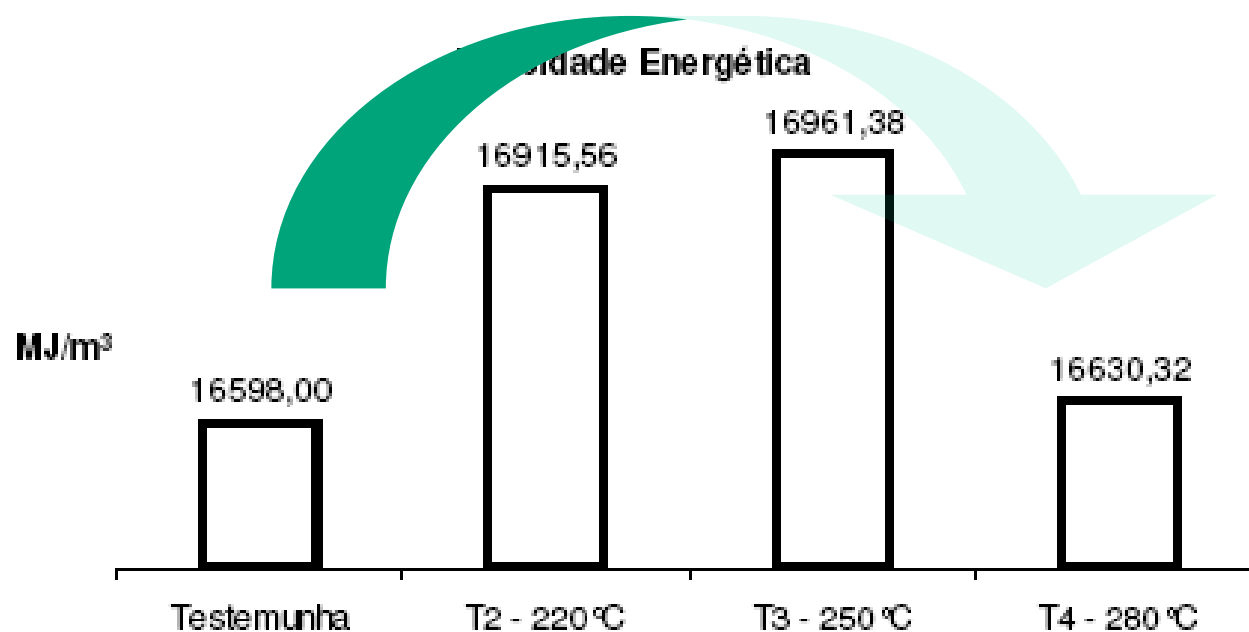
(Bergman, 2005)

- Essencialmente CO₂
- Massa dos incondensáveis ↗ com temperatura

Poder calorífico



Ganhos percentuais em Poder Calorífico Superior e Carbono Fixo da madeira, de *Eucalyptus grandis* sob três tratamentos



Densidade energética da madeira de *Eucalyptus grandis* sob três tratamentos térmicos.

(Rodrigues, 2009)

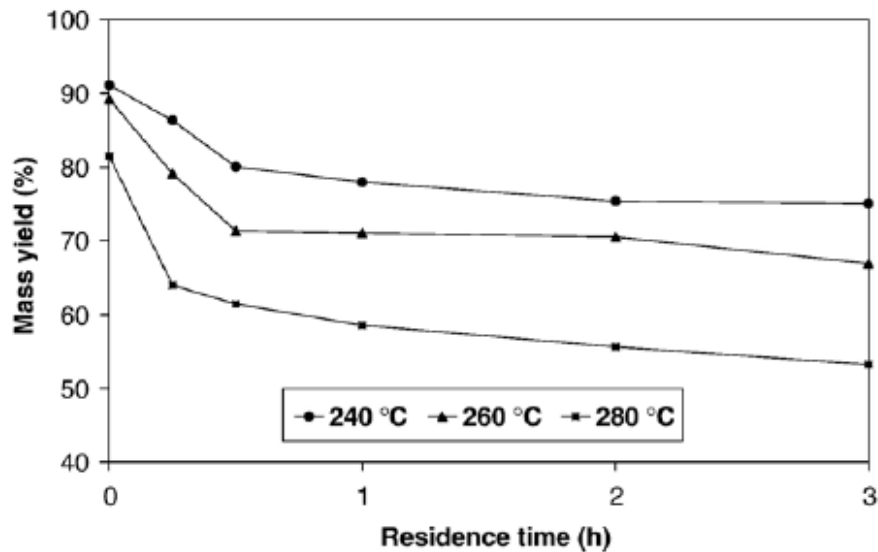


Fig. 1 - Variation in the mass yield of the torrefied samples.

- Poder calorífico \approx constante entre 15min e 2h
- Diminuição importante do rendimento calorífico a 280°C



Ganho na friabilidade?

$$+ \text{ Heating value yield}(\%) = \frac{M_f \text{ GCV}_f}{M_o \text{ GCV}_o} \times 100$$

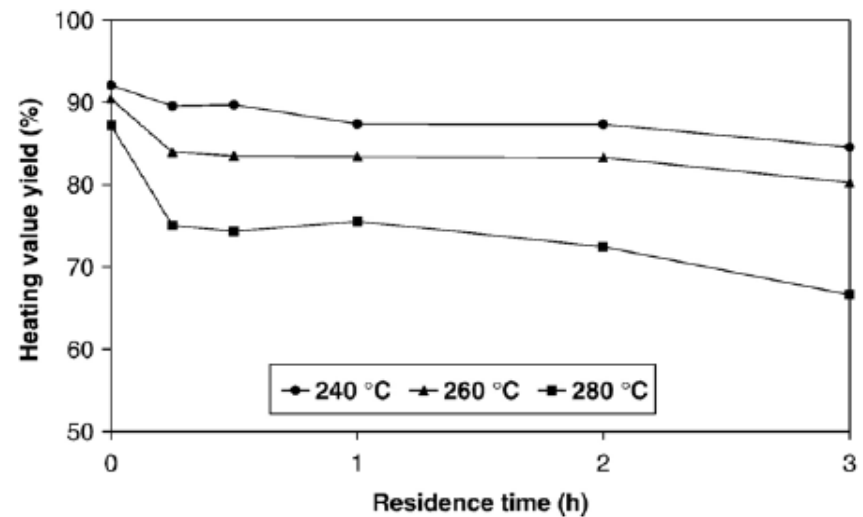
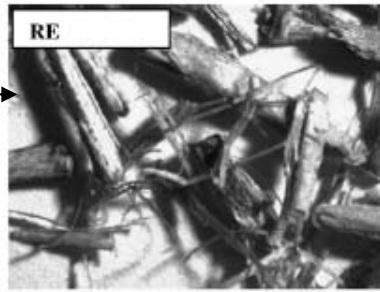


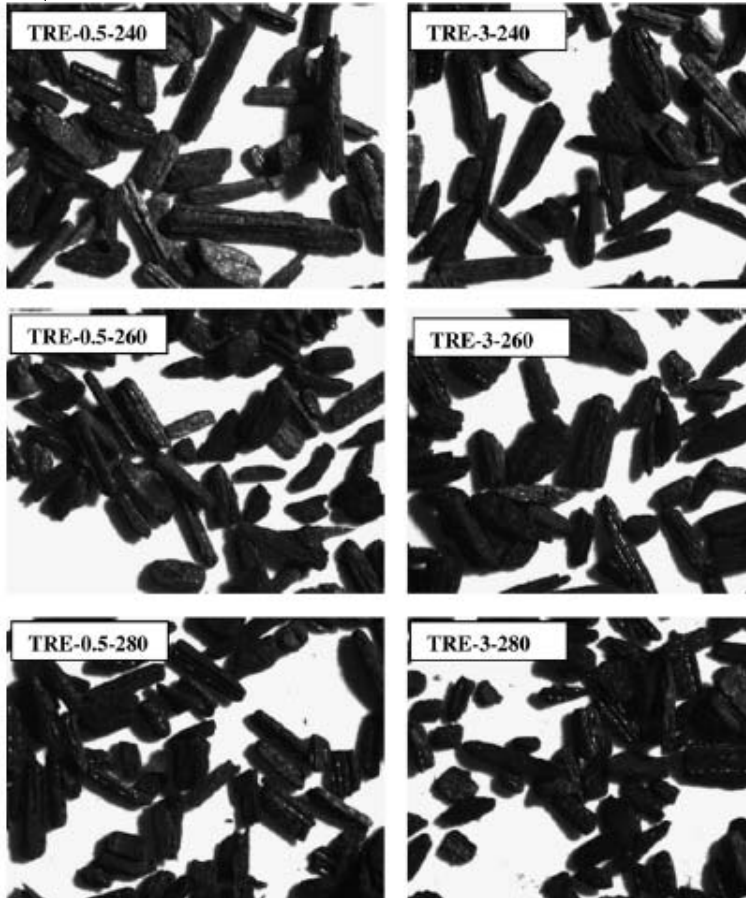
Fig. 2 - Variation in the heating value yield of the torrefied samples.
(Arias, 2008)

- Contexto / Problématica / historico da torréfação/definição
- Composição da biomassa/alterações
- Os macanismos reacionais/modelização
- Os produtos da torrefação
- friabilidade e moagem da madeira torreficada
- As tecnologias

não torrificada



Torrificada 30min,
240°C



- Desaparecimento do aspecto « fibroso » após a torrefação → facilita a fluidização
- Comprimento das partículas (diâmetro \approx ct) quando t° e $t(h)$

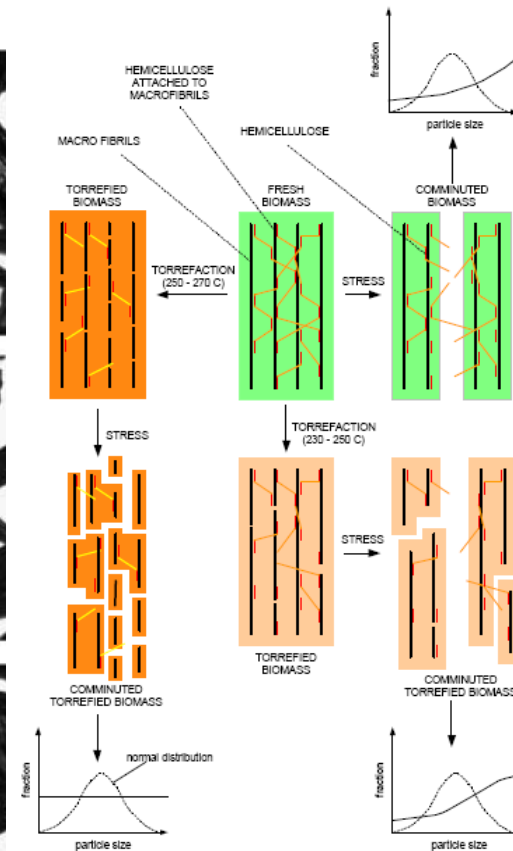


Figure 4.7 Artist impression of particle breakdown of fresh biomass and torrefied biomass

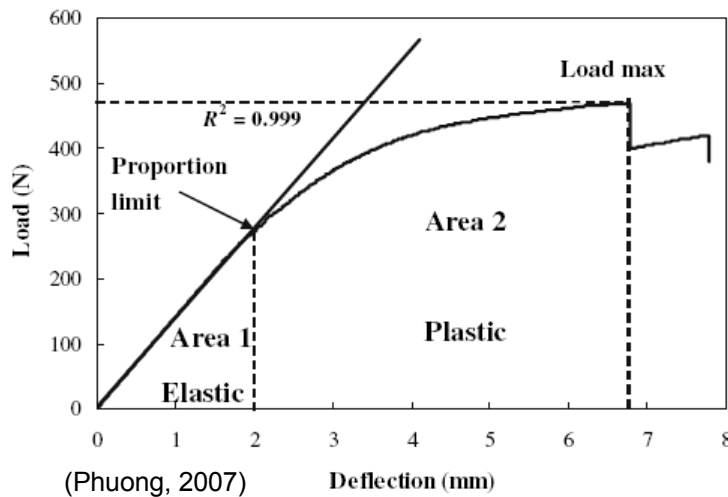
Madeira bruta :
Ruptura na direção
das fibras

Madeira torrificada:
Ligações
fragilizadas
⇒ Ruptura das
fibras
⇒ formas mais
tetraédricas

Fig. 3-Optical photomicrographs of the size fraction $>450 \mu m$ for the torrefied samples obtained at different experimental conditions.

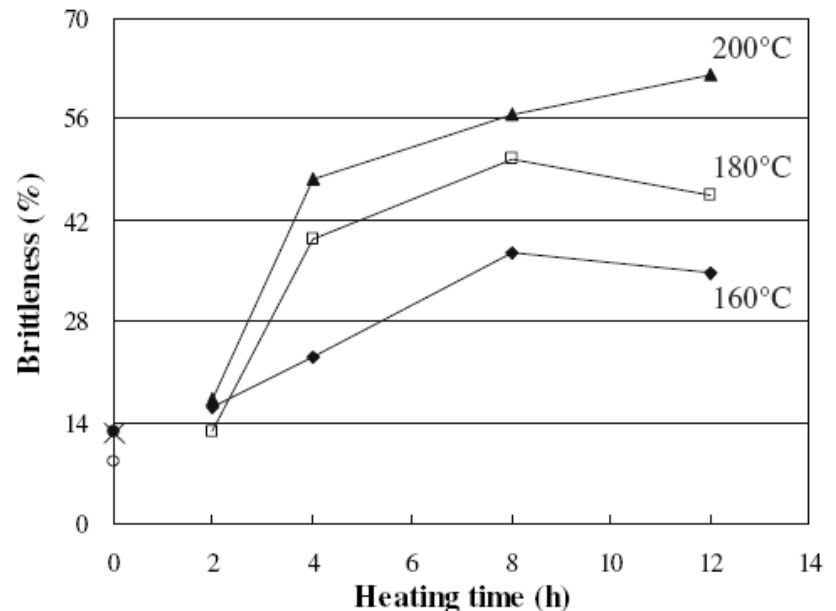
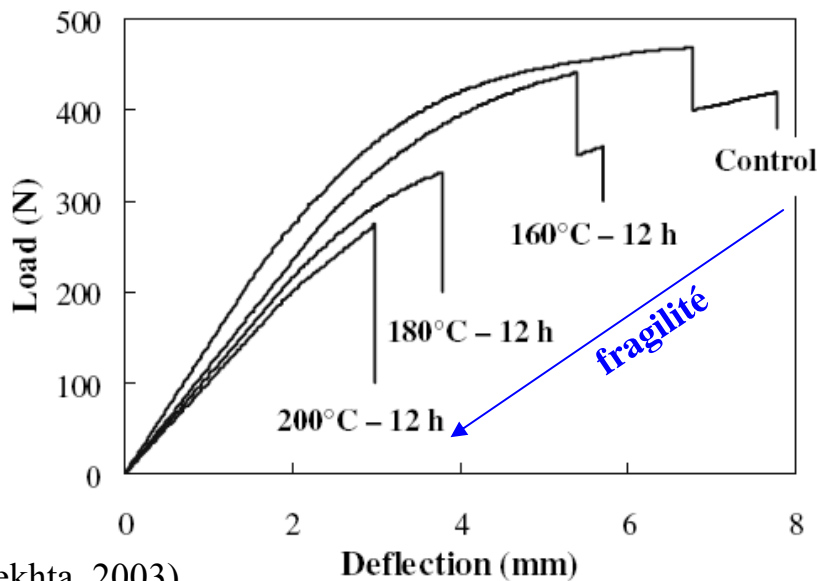
(Arias, 2008)

- Não existe normas
- Geralmente medido pelo ensaio de compressão : ruptura da fibra em função da carga

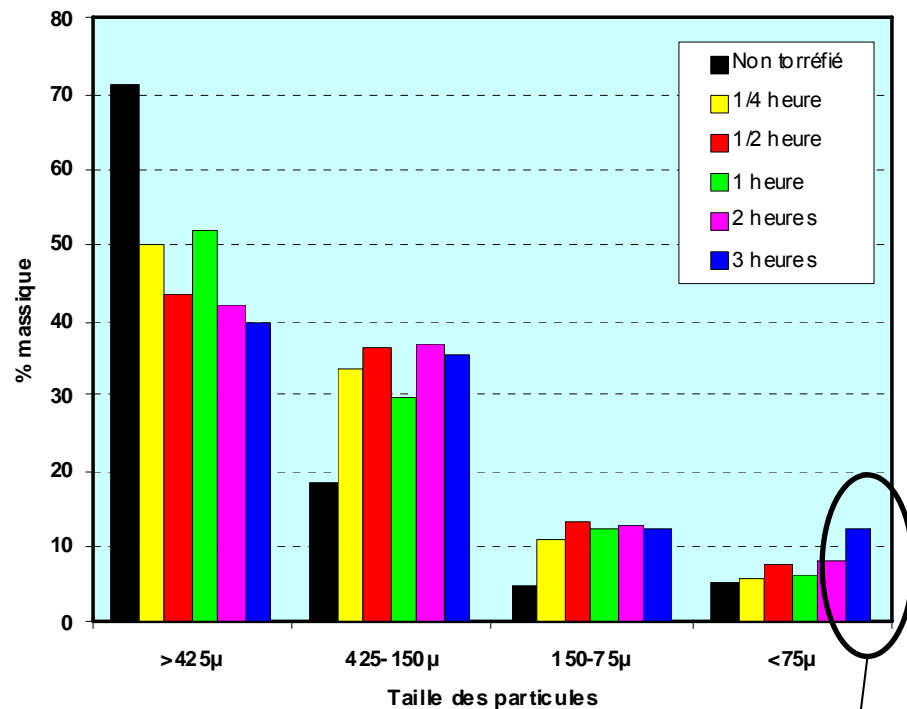


$$\text{Brittleness} = \frac{\text{Area 1}}{\text{Area 1} + \text{Area 2}} \times 100(\%)$$

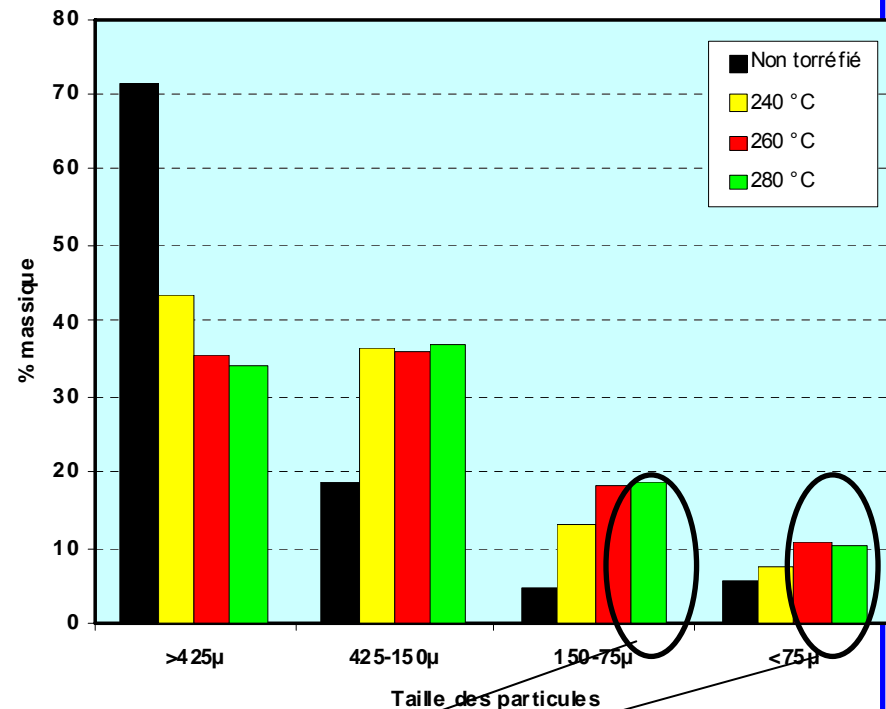
Fragilidade ↗ com t° e tempo



T torréfaction = 240 °C



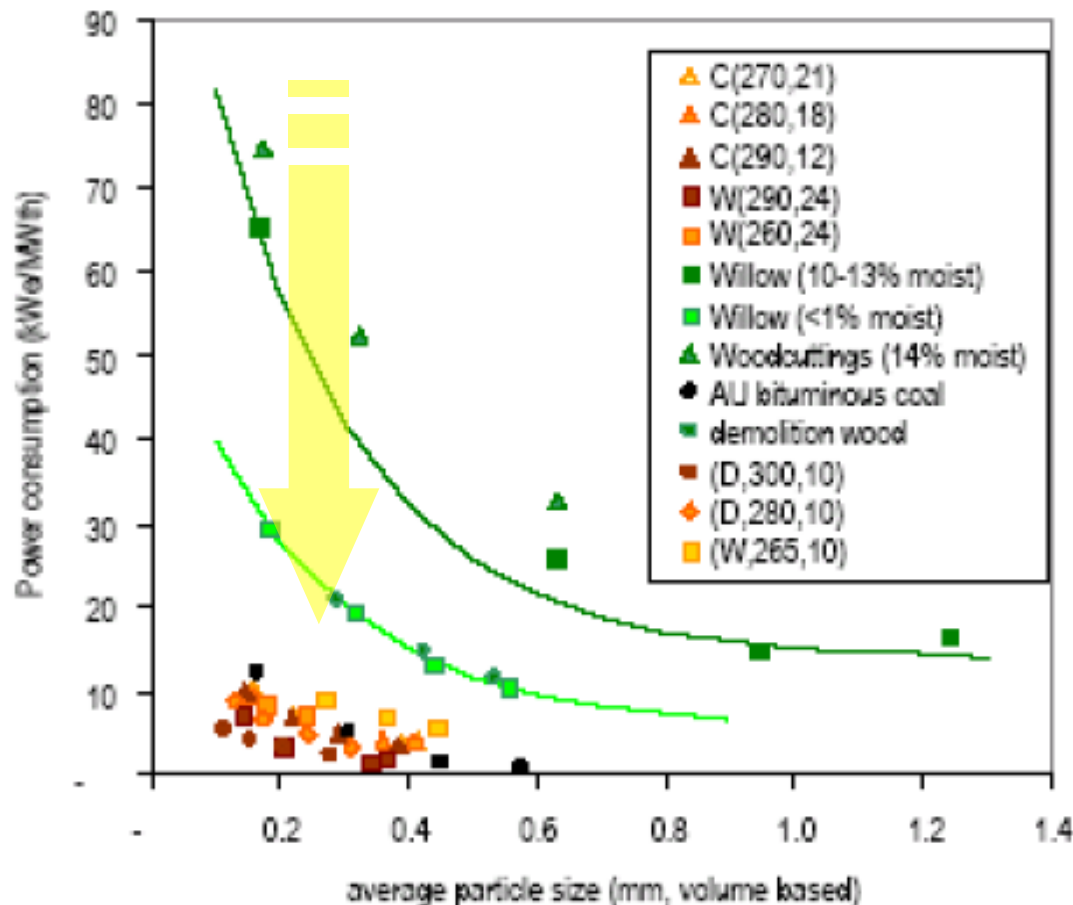
Temps de séjour = 3 heures



(Arias, 2008)

Após a moagem e peneiração, a madeira torrificada gera **mais finos** que a madeira não tratada

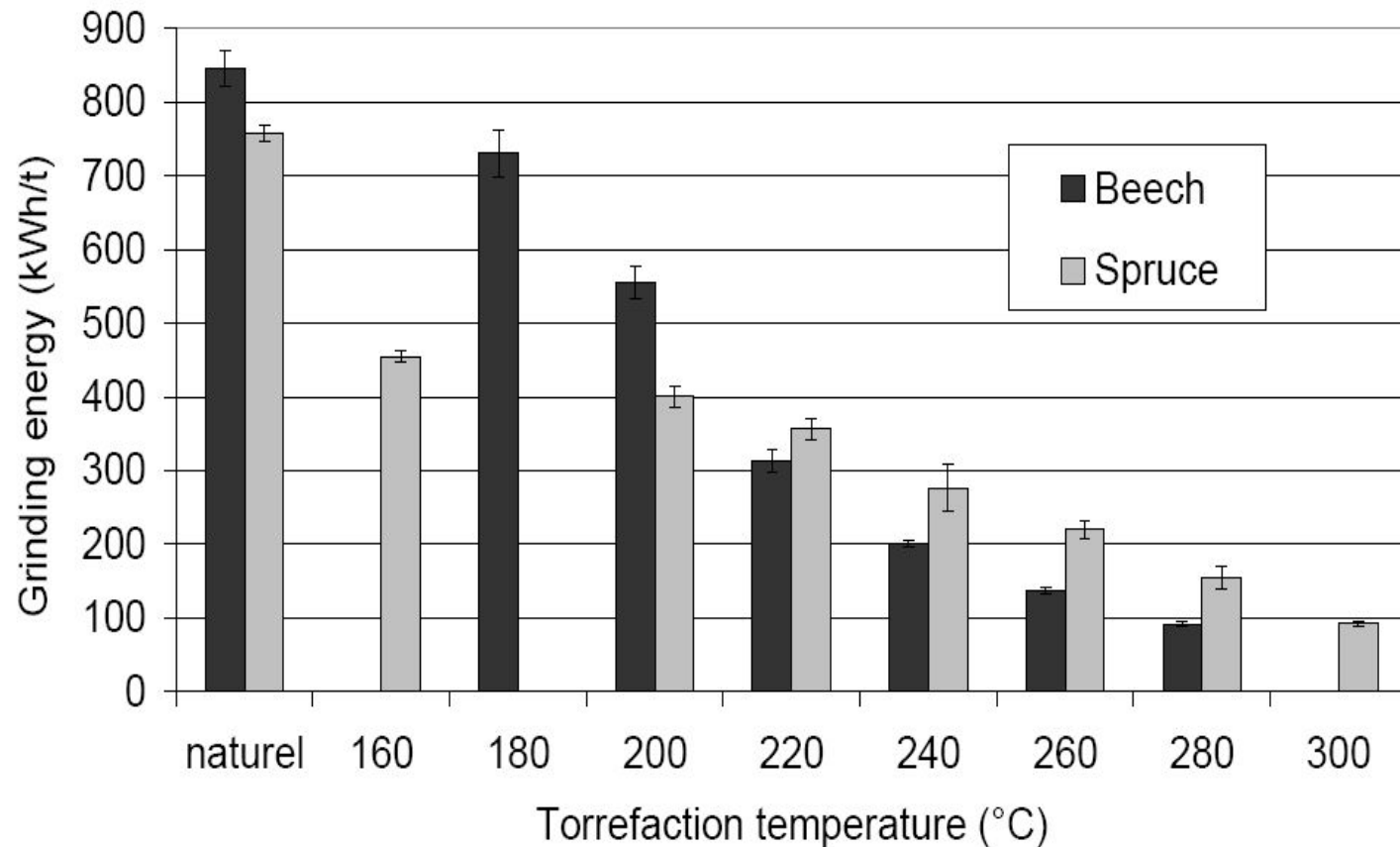
Consumo energético da moagem



- **Redução** importante do consumo quando a biomassa está tratada
- **Redução** varia numa faixa de **70 a 90%**
- Grande **similaridade** da biomassa tratada com coque
- Consumo função da granulometria: C \nearrow D \searrow

Consumo energético versus a granulometria (Bergman, 2005)

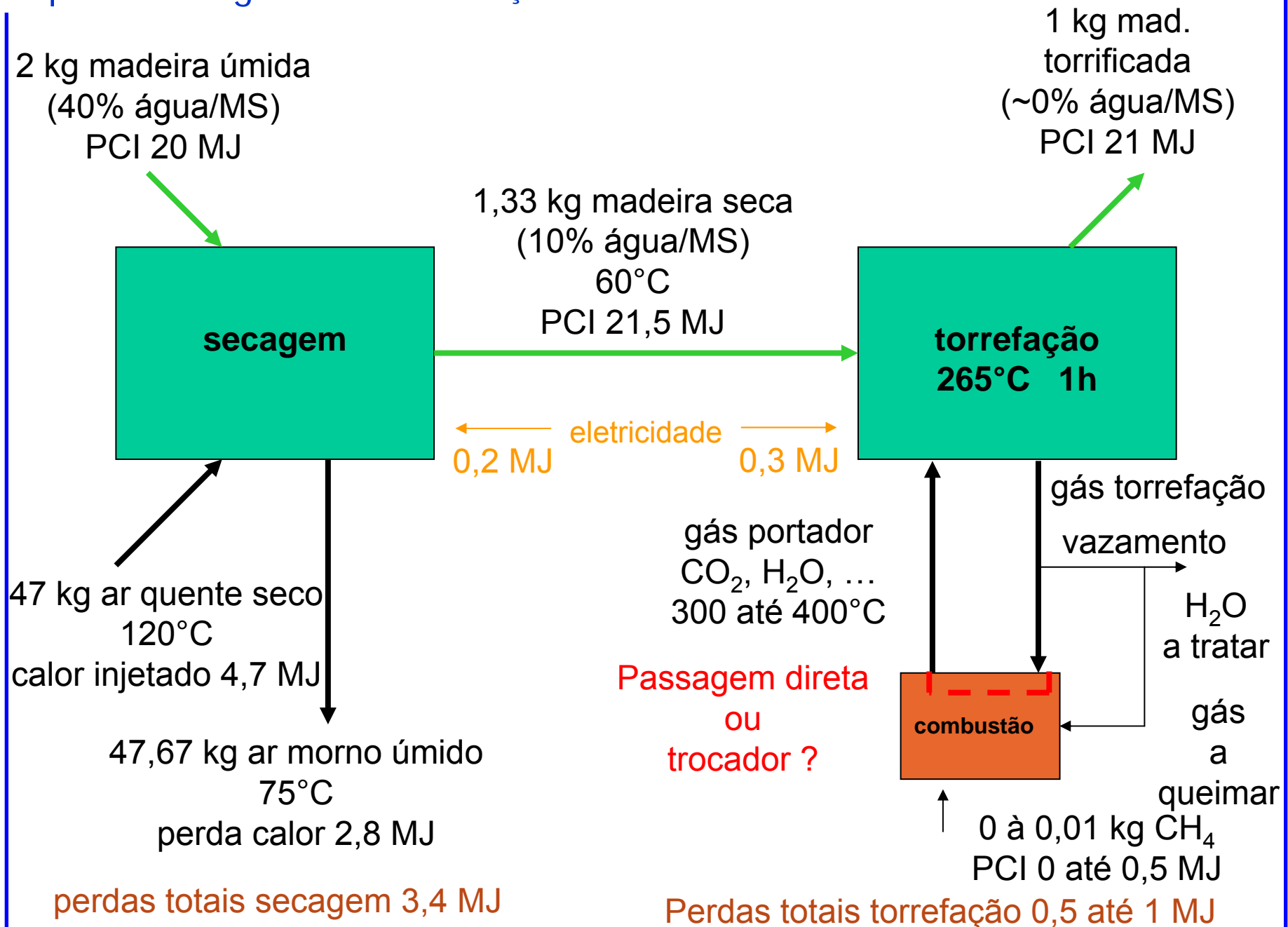
Moagem da madeira torrificada



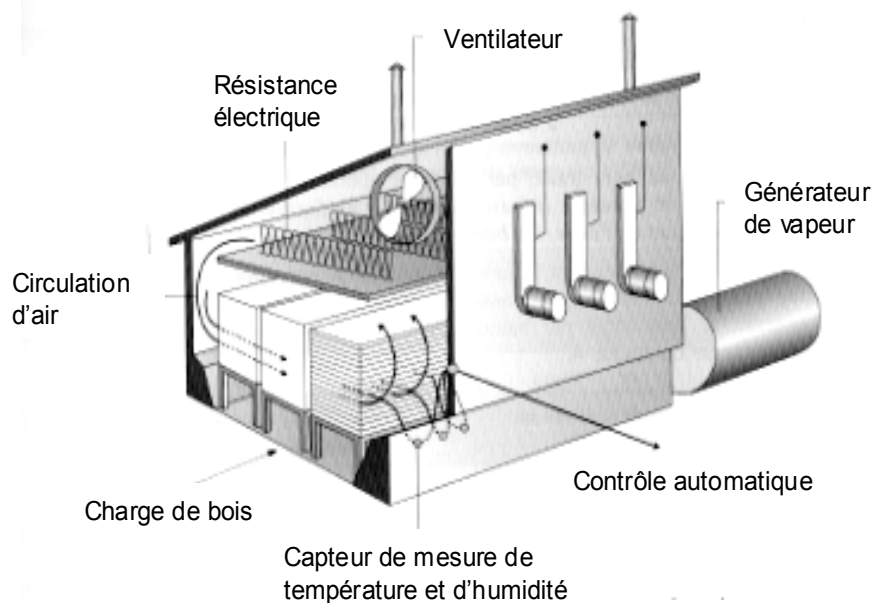
Consommation énergétique pour le broyage de lots de hêtre et d'épicéa torréfiés à différentes températures (tiré de Repellin et al., 2008)

(Energia da moagem da madeira bruta) / (Madeira torrificada) \approx 5-8

Esquema energético da torrefação



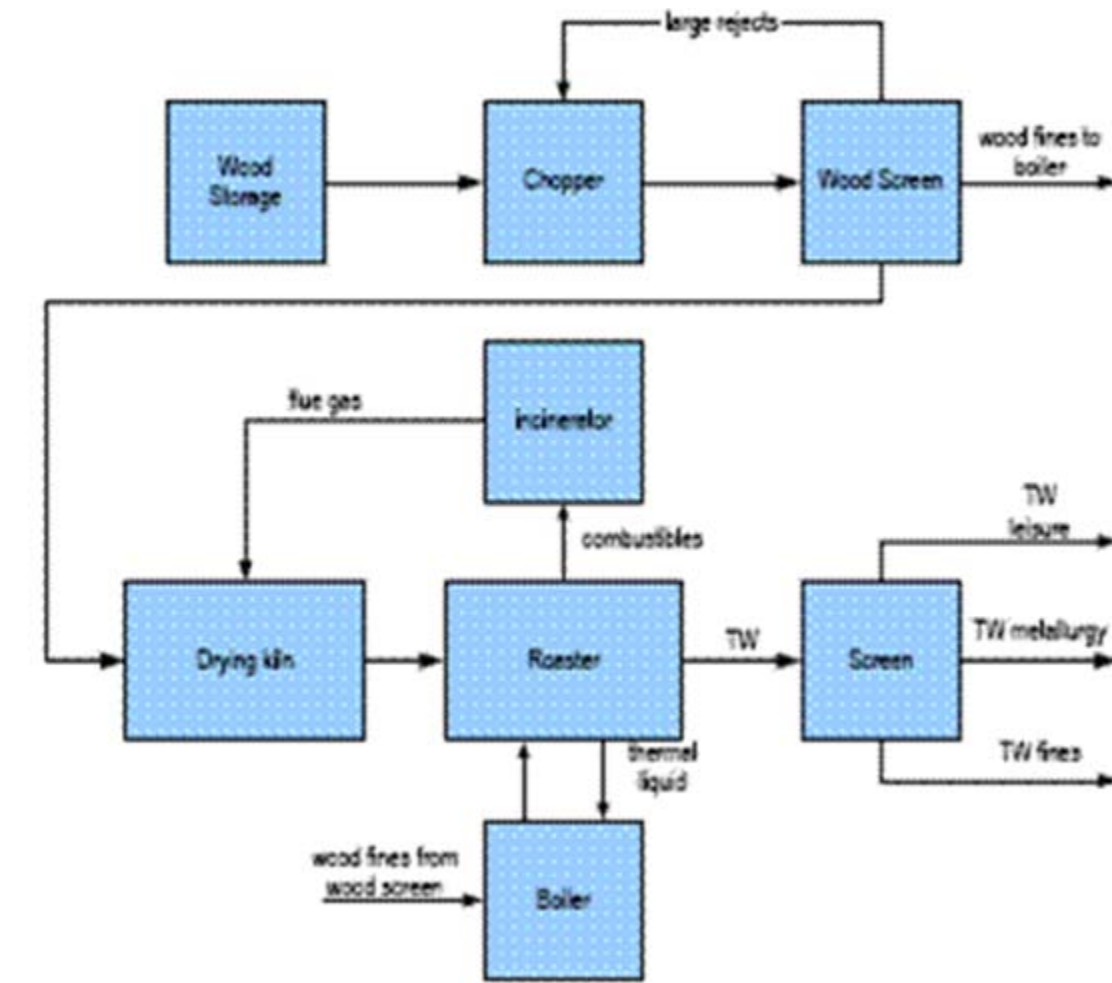
- Contexto / Problématica / historico da torréfação/definição
- Composição da biomassa/alterações
- Os macanismos reacionais/modelização
- Os produtos da torrefação
- friabilidade e moagem da madeira torreficada
- As tecnologias

**Retification, Fr****Plato, Hol.****Thermowood, Fin****OHT, Ger**

Fonte: Rousset, 2004

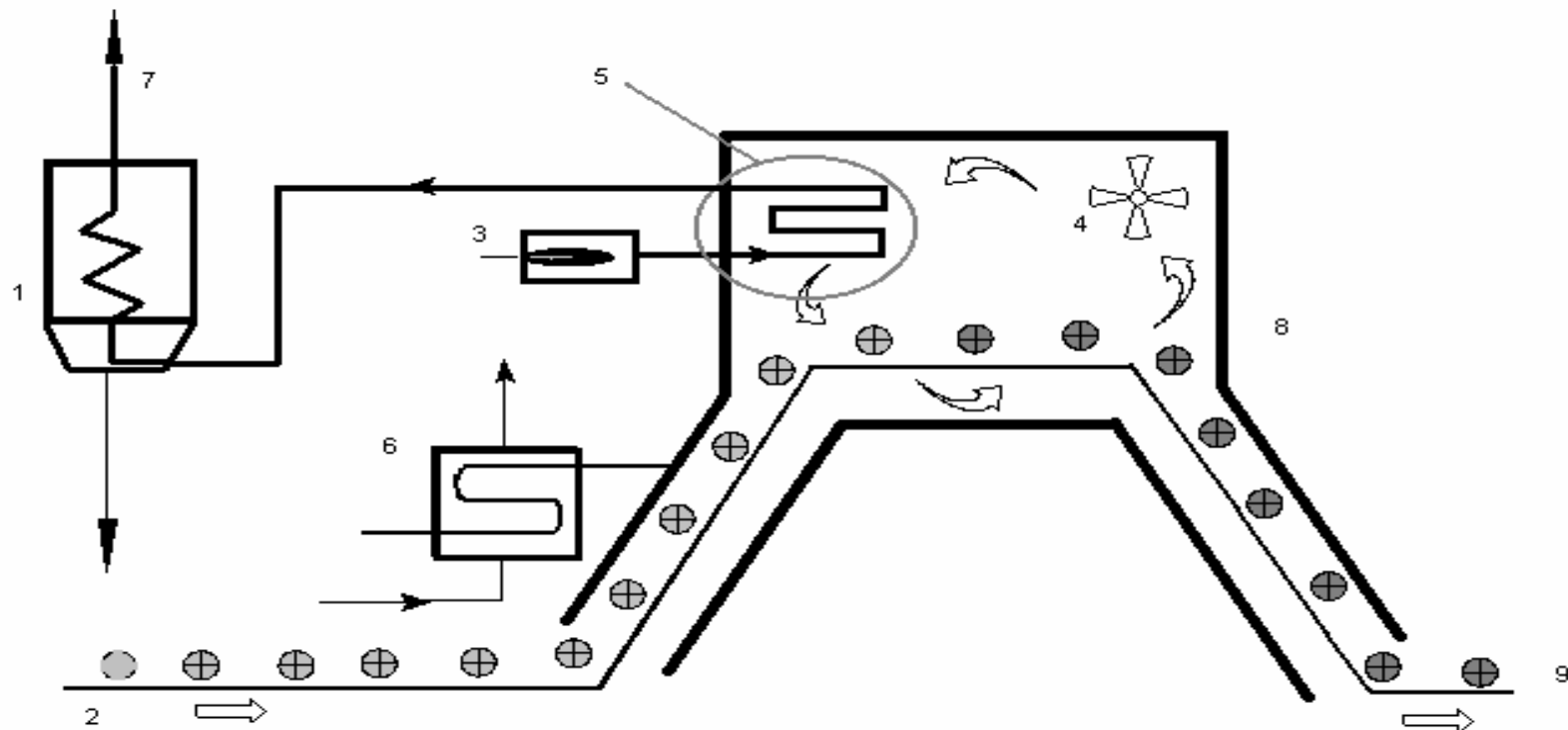
Principais características dos tratamentos térmicos da madeira (Rousset, 2004).

Processo	Forma de aquecimento	Secagem	Atmosfera (pressão)	Temp. máx	Duração
Holandês	Autoclave+secador+forno	Sim (18±2%)	Sim (vapor)	200° C	3 a 4 dias
Alemão	Autoclave	Sim (6%)	Sim (óleo)	260° C	20 horas
Finlandês	Forno	Sim (12±2%)	Não (vapor)	240° C	5 dias
Francês	Forno	Sim (12±2%)	Não (Nitrogênio)	250° C	7 a 13 horas



Processo contínuo desenvolvido por PECHINEY Eletro-metalurgia, a Laval de Serre (FR) - capacidade de 20 000 t/an (1990)

(Fonte: GIRARD e SHAH, 1991)



1. Contenedor de Biomassa "in natura"
2. Estera de alimentação de biomassa
3. Queimador de gás

4. Ventilador de recirculação de Vapor
5. Aquecedor de vapor
6. Condensador de água

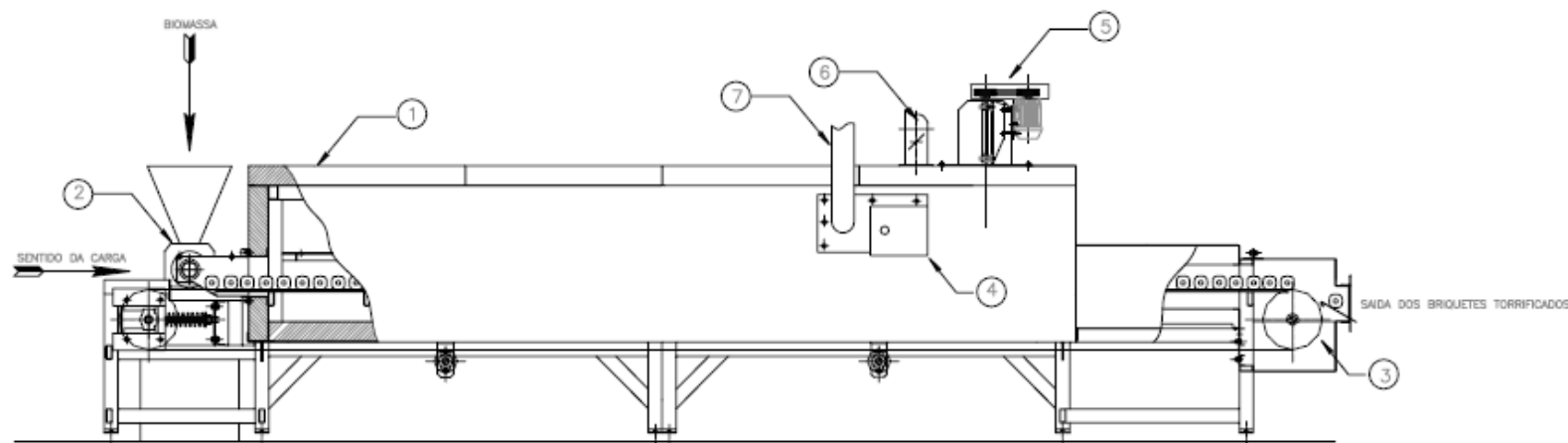
7. Exhaustão de gás
8. "Airless dryer"
9. Biomassa torrificada

Planta de torrefação com vapor superaquecido:
sistema "Airless Drying"

(Fonte: LUENGO et al., 2006; adaptado de ARCATE, 2000).

As tecnologias: BioWare

- Capacidade : 100kg/h ; T até 320° C.
- Atmosfera: vapor d'água e gases gerados durante o processo. Eles passam através de um trocador de calor para controlar a temperatura (ventilador 5).
- Excesso eliminado pelo duto (6).
- Gases da combustão eliminados pela saída (7)
- A velocidade da esteira (3) define o tempo da torrefação.

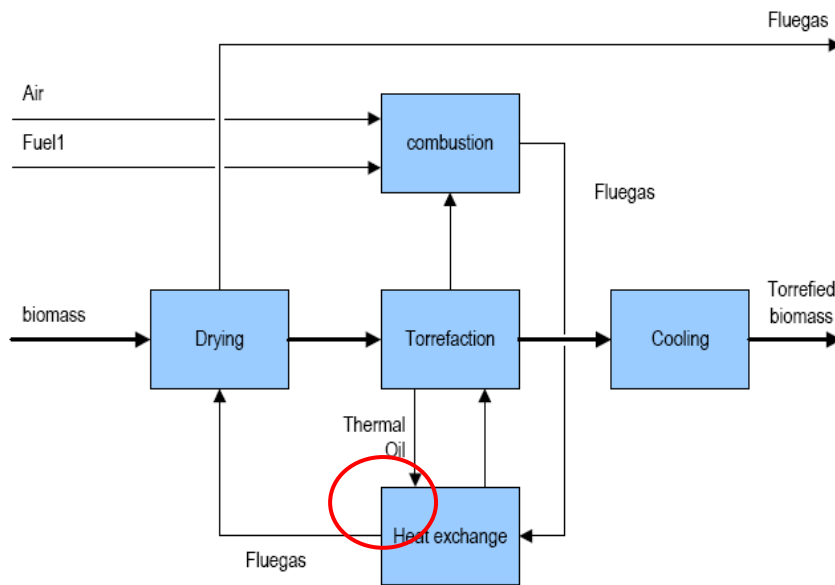


Legenda

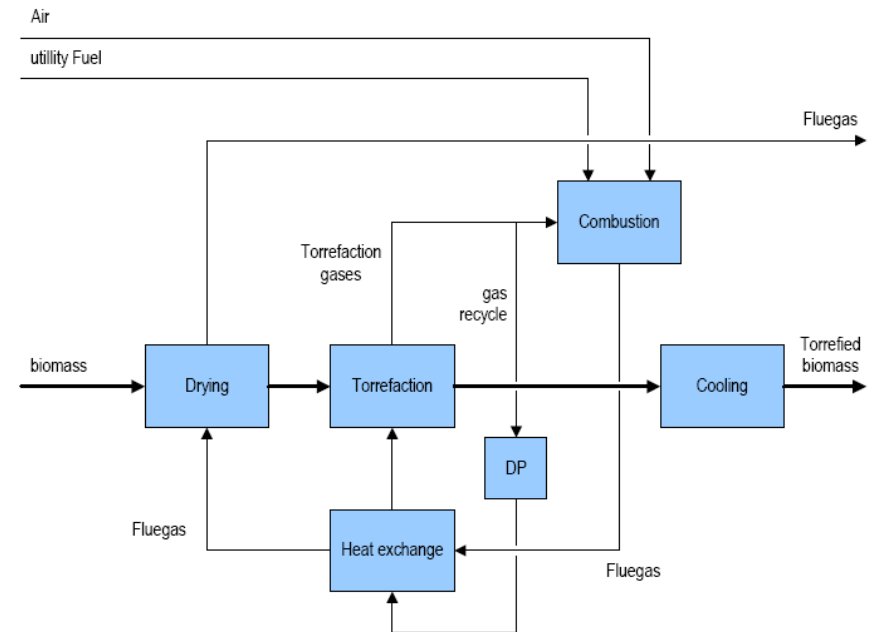
1. Forno de Torrefação
2. Extrusora para produzir briquetes de biomassa
3. Esteira transportadora
4. Queimador de gás GLP
5. Re-circulador de gás da torrefação
6. Saída do gás da torrefação
7. Saída do gás da combustão

As tecnologias: ECN (TOP Process)

- Esquema da torrefação que antecede a compactação
- Processo contínuo com leito móvel
- Partículas de 0 ate 10mm



**Aquecimento indireto
com óleo**



Aquecimento direto

(Fonte: Bergman, 2005)

extrapolação

experimentação

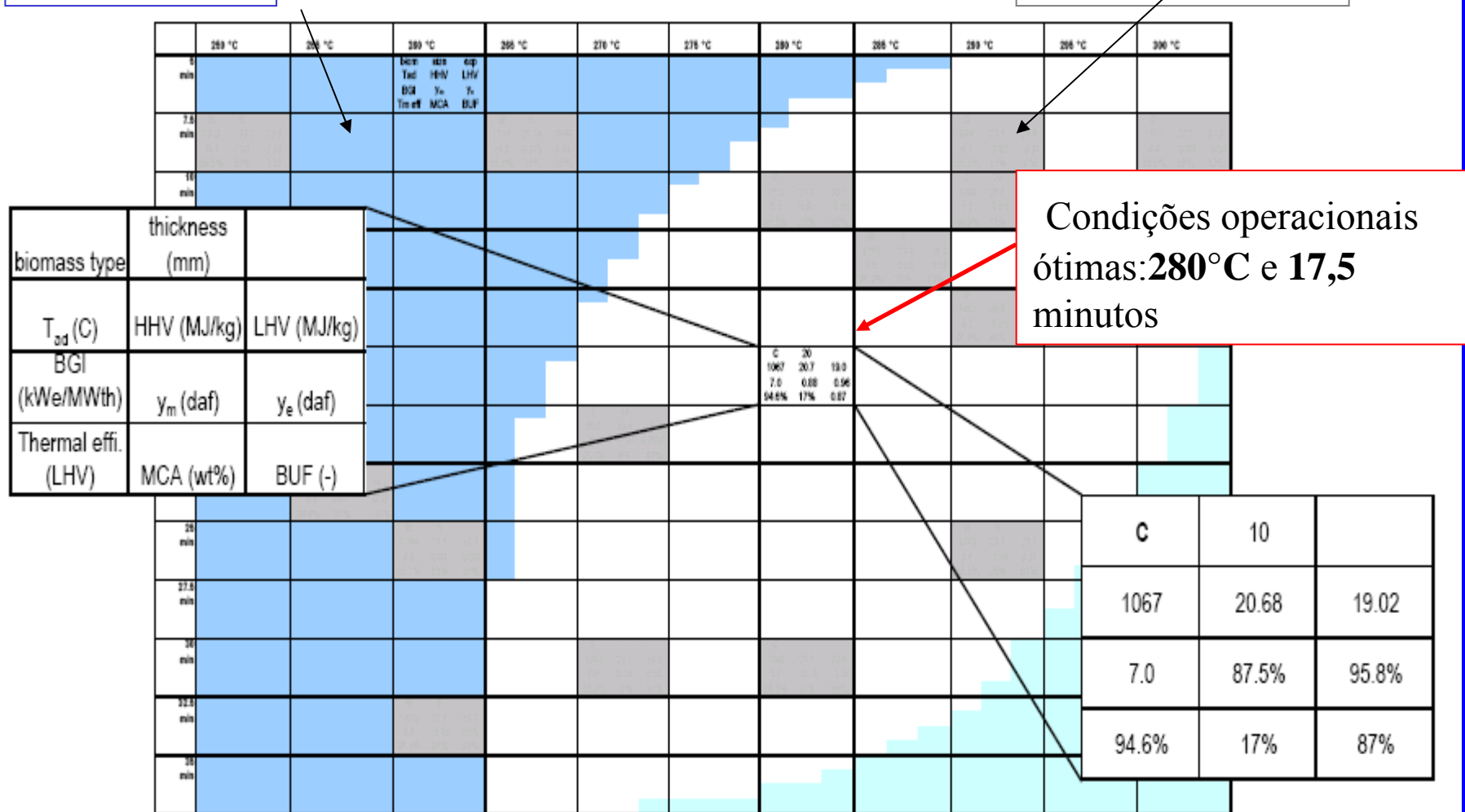


Tabela para otimizar as condições do tratamento térmico - Entradas: PCS, RG, RE

(Fonte: Bergman, 2005)

Projeto ANR

TORBIGAP

TORRÉFICATION et conditionnement de la biomasse
en vue de l'injection dans un réacteur de GAZÉFICATION sous pression

Coordinateur : J.M. COMMANEIRE (CIRAD) commaneire@cirad.fr

Partenaires du projet : AgroParisTech, CEA, CIRAD, CMI, IFP, UTC

Contexte

La production de biocarburants ou d'hydrogène par gazéification de biomasse en Réacteur à Flux Entraîné (RFE) est une des voies les plus prometteuses, car travaillant à haute température, elle produit peu de méthane et de goudrons.

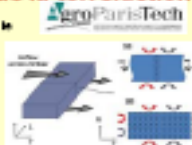
↳ **Mais** : temps de séjour court (~ 1 s) nécessite **un broyage fin de la biomasse très gourmand en énergie**

↳ **Intérêt des travaux** : Torréfaction de biomasse = procédé de pré-conditionnement de la biomasse permettant de réduire la consommation d'énergie de broyage

↳ **Objectif de ces travaux** : Etude du procédé complet de torréfaction, depuis la torréfaction de biomasse jusqu'à l'injection dans un réacteur sous pression en passant par une modélisation fine des mécanismes mis en œuvre

Modélisation multiphysique de la torréfaction

Description :
- des transferts couplés de chaleur et de masse dans le milieu poreux
- des réactions chimiques, thermochimiques, de dégradation des constituants du bois



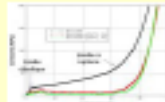
Caractérisation mécanique des bois torréfiés



Compression
dynamique



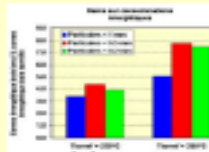
Compression
quasi-statique



Broyage des bois torréfiés



Comparaison des énergies de
broyage du bois brut et torréfié



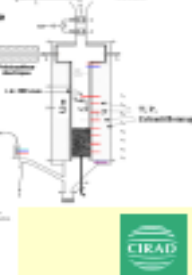
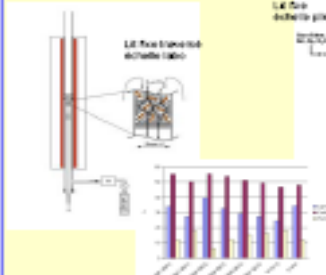
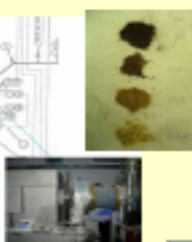
Injection de bois torréfié dans un gazéifieur sous pression

Pressurisation :
- sous forme de slurry
- sous forme de mousse
- sous forme solide par voie de compression à pas variable



Expériences de torréfaction

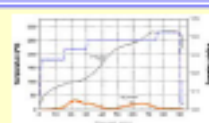
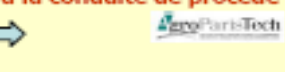
Pour l'étude de torréfaction



Torréfaction de bois à échelle pilote



Modèle numérique : Aide à la conduite de procédé



Quelques perspectives

Optimisation de la torréfaction
en fonction de la température, du temps de séjour et de l'atmosphère sur le produit torréfié
Analyse chimique des produits torréfiés

Broyage
consommation énergétique du broyage de différents bois torréfiés
Caractérisation de la granulométrie des broyats

Caractérisation mécanique des bois torréfiés
Mise en place d'une caméra rapide dans le dispositif de compression dynamique

Etude technico-économique



Bibliografia

- AGRAWAL, R. K. Kinetics of biomass and coal pyrolysis. Clarson: Clarson University, p. 183, 1984.
- ALLEN, R. *et al.* Thermochemical behavior of Norway spruce (*Picea abies*) at 180-225°C. Wood Science & Technology, v. 36, p. 163-171, 2002.
- ALVES, S. S. ; FIGUEIREDO, J. L. A model for pyrolysis of wet wood. Chemical Engineering Science, v. 44, n. 12, p. 2861-2869, 1989.
- ANTAL, M.J. *et al.* Cellulose pyrolysis kinetics : revisited. Industrial and Engineering Chemistry Research, v. 37, n. 2, p. 1267-1275, 1998.
- ARCATE, J. Marchés et technologies pour le bois torréfié en 2002. Bois Energie, v. 6, 2002.
- AVAT, F., Contribution a l'etude des traitements thermiques du bois (20-300 C): transformations chimiques et caracterisations physico-chimiques. Ecole nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne: Saint-Etienne. p. 237, 1993.
- BAMFORD, C. H. *et al.* The combustion of wood, part 1. In: Proceedings of the Cambridge Philosophical Society, 1946.
- BEKHTA, P.; P. NIEMZ. Effect of high temperature on the change in color, dimensional stability and mechanical properties of spruce wood. Holzforschung, v. 57, p. 539-546, 2003.
- BERGMAN, P.C.A.; KIEL, J.H.A. Torrefaction for biomass upgrading. in 14th European Biomass Conference & Exhibition. Paris, France, 2005.
- BERGMAN, P.C.A. *et al.* Torrefaction for entrained-flow gasification of biomass. In: 2nd WORLD BIOMASS CONFERENCE. 10-14 May, 2004. Rome, Italy: Swaaij, Fjallstrom, Helm, Grassi(Eds), 2004.
- BHUIYAN, M. T. R.; N. HIRAI. Study of crystalline behavior of heat-treated wood cellulose during treatments in water. Journal of Wood Science, v. 51, n. 1, p. 42-47, 2005.
- BONHKE, I., Etude expérimentale et théorique des traitements thermiques du bois. Caracterisation physico-mécanique des bois traités. Ecole nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne: Saint-Etienne. p. 205, 1993.

- BOONSTRA, M. *et al.* Thermal modification of non-durable wood species. 1. The PLATO technology: thermal modification of wood. In: International Research Group on Wood Preservation. Document no. IRG/WP 98-40123, 1998.
- BORREGA, M.; P.P. KÄRENLAMPI. Mechanical behavior of heat-treated spruce (*Picea abies*) wood at constant moisture content and ambient humidity. *Holz als Roh- und Werkstoff*, v. 66, n. 8, p. 63-69, 2007.
- BRYDEN, K. M. *et al.* Modeling thermally thick pyrolysis of wood. *Biomass and Bioenergy*, v. 22, n. 1, p. 41-53, 2002.
- DI BLASI.. Modeling chemical and physical processes of wood and biomass pyrolysis. *Progress in Energy and Combustion Science*, v 34, p. 47-90, 2008
- DI BLASI, C. and G. RUSSO. Modelling of transport phenomena and kinetics of biomass pyrolysis. In: *Advances in thermochemical biomass conversion*, A.V. Bridgwater, Editor. 1994(b), Blackie Academic and Professional: New York. p. 906-921.
- EMSLEY, A.M.; G.C. STEVENS. Review : Kinetics and mechanisms of the low-temperature degradation of cellulose. *Cellulose*, v. 1, p. 26-56, 1994.
- LABAT, J. *et al.* Etude de caractérisation du pin maritime rétifé. In : Journées Techniques de la Chambre de Commerce et d'Industrie des Landes, DRIRE Aquitaine: Direction Régionale de l'Agriculture et de la Forêt, Soustons, p. 25, 2000.
- FELFLI, F.; C. LUENGO. Wood briquette torrefaction. *Energy for Sustainable Development*, v. 9, n. 3, p. 19-22, 2005.
- GARDNER, D.J. *et al.* The pyrolytic behavior of selected lignin preparations. *Journal of Wood Chemistry and Technology*, v. 5, n. 1, p. 85-110, 1985.
- GIRARD, P.; N. SHAH. Recent developments on torrefied wood, an alternative to charcoal for reducing deforestation. *REUR Tech. Ser.* 20, p. 101–114, 1991.

- GRONLI, M. G. A theoretical and experimental study of the thermal degradation of biomass pyrolysis, wood, tar and char. Trondheim: Universitete 1 Trondheim, p. 342, 1996.
- INARI, G.N. *et al.* Chemical reactivity of heat-treated wood. Wood Science & Technology, v. 41, n. 2, p. 157-168, 2007.
- HAW, J.; SCHULTZ, T.P. Carbon-13 CP/MAS NMR and FT-IR study of low-temperature lignin pyrolysis. Holzforschung, v. 39, p. 289-296, 1985.
- KAMDEM, D. *et al.* Durability of heat-treated wood. Holz als Roh und Werkstoff, v. 60, n. 1, p. 1-6, 2002.
- KOEHLER, A. Causes of brashness in wood. USDA FPL Technical bulletin 342: USA, 1931.
- KOTILAINEN, R. *et al.* Changes in the chemical composition of Norway spruce (*Picea abies*) at 160-260°C under nitrogen and air atmospheres. Paperi ja Puu/Paper and Timber, v. 81, n. 5, p. 384-388, 1999.
- KOUFOPANOS, C.A. *et al.* Kinetic modelling of the pyrolysis of biomass and biomass component. The Canadian Journal of Chemical Engineering, v. 67, p. 75-84, 1989.
- KUBOJIMA, Y. *et al.* Bending strength and toughness of heat-treated wood. Journal of Wood Science, v. 46, n. 1, p. 8-15, 2000.
- MOURAS, S. *et al.* Propriétés physiques de bois peu durables soumis à un traitement de pyrolyse ménagée. Annal of Forest Science, vol. 59, p. 317 – 326, 2002.
- NEVELL, T.P.; S.H. ZERONIAN. Cellulose Chemistry and its Applications. Ed. E.H. Limited. USA, New York, 1985.
- ORFÃO, J.J.M. *et al.* Pyrolysis kinetics of lignocellulosic materials—three independent reactions model, Fuel, v. 78, n. 3, p. 349-358, 1999.
- Perré, P. and I.W. Turner, TransPore: A Generic Heat and Mass Transfer Computational Model for Understanding and Visualising The Drying Of Porous Media. Drying Technology Journal, 1999. 17(7): p. 1273-1289.

- PHUONG, L.X. et al. Effects of heat treatment on brittleness of *Styrax tonkinensis* wood. *Journal of Wood Science*, v. 53, n. 3, p. 181-186, 2007.
- PONCSAK, S. et al. Effect of high temperature treatment on the mechanical properties of birch (*Betula papyrifera*). *Wood Science & Technology*, v. 40, p. 647-663, 2006.
- PRINS, M.J. et al. Torrefaction of wood Part 1. Weight loss kinetics. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 77, p. 28-34, 2006.
- Prins, M.J., K.J. Ptasiński, and F.J.J.G. Janssen, Torrefaction of wood Part 2. Analysis of products. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 2006. 77: p. 35-40.
- Prins, M.J.P., K.J.; Janssen, F.J.J.G, More efficient biomass gasification via torrefaction. *Energy*, 2006. 31: p. 3458-3470.
- RAHJOHNSON, J.R. et al. Experimental study and modeling of the wood retification process, in *Automatic Control of Food and Biological Process*, J.J. Bimbenet, E. Dumoulin, and G. Trystam, Editors. 1994, Elsevier science B.V. p. 227-235.
- RAPP, A.O. et al. Interrelationship between the severity of heat treatments and sieve fractions after impact ball milling: a mechanical test for quality control of thermally modified wood. *Holzforschung*, v. 60, n. 1, 2006.
- Rapp, A.O. Review on heat treatments of wood. in *COST Action E22 - Environmental of wood protection*. 2001. Antibes (France)
- ROUSSET, P et al. Effect of severe thermal treatment on spruce and beech wood lignins, *Ann. For. Sci.* 66 (2009) 110
- ROUSSET, P., Choix et validation expérimentale d'un modèle de pyrolyse pour le bois traité par haute température: de la microparticule au bois massif. *Sciences forestières et du Bois*, ENGREF: Nancy. p. 180, 2004.

- SHAFIZADEH, F.; BRADBURY, A.G.W. Thermal degradation of cellulose in Air and Nitrogen at low temperature. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 23, p. 1431-1441, 1979.
- SHI, J.L. et al. Mechanical behaviour of Québec wood species heat-treated using ThermoWood process. *Holz als Roh- und Werkstoff*, v. 65, n. 4, p. 255-259, 2007.
- SIVONEN, H. et al. Magnetic resonance studies of thermally modified wood. *Holzforschung*, v. 56, n. 6, p. 648-654, 2005.
- TANOUE, K.-I. et al. Modeling of heterogeneous chemical reactions caused in pyrolysis of biomass particles. *Advanced Powder Technology*, v. 18, n. 6, p. 825-840, 2007.
- THURNER, F. and U. MANN. Kinetic investigation of wood pyrolysis. *Industrial & Engineering Chemistry Processes*, v. 20, p. 482-488, 1981.
- TJEERDSMA, B.F. et al. Effect of process conditions on moisture content and decayresistance of hydro-thermally treated wood. *Holzforschung*, v. 5, p. 94-99, 2002.
- Ian Turner , Patrick Rousset , Romain Rémond , Patrick Perré. An Experimental and Theoretical Investigation of the Thermal Treatment of Wood in the Range 200-260 °C , *JHMT*, on press, 2009
- WESTSTEIJN A. First Torrefied Wood Successfully Cofired with Coal. In: *BIOMASS PYROLYSIS NETWORK*, newsletter, 2004.
- WINDEISEN, E., C. et al. Chemical changes during the production of thermo-treated beech wood. *Wood Science & Technology*, v. 41, n. 6, p. 523-536, 2008



II Escola de
Combustão

■ 22 a 26
de Junho 2009
■ São José dos Campos - SP

Obrigado pela atenção

Dr Patrick Rousset
Patrick.rousset@cirad.fr

